Zur Kenntniss der Terpene und aetherischen Oele.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

eingereicht bei der

hohen philosophischen Facultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg

von

J. Everhard Weber
aus Bonn.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1887.

Dem Andenken

meiner theuern Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0137

Die Hülfsmittel, welche chemische Reaktionen uns bieten, um die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, die man unter dem Namen der Terpene zusammenfasst, zu erkennen und zu charakterisiren, waren bisher sehr dürftig. Man war deshalb bis zur neuesten Zeit genöthigt, die Unterscheidung jener Verbindungen fast lediglich nach ihren physikalischen Eigenschaften zu versuchen. Dieses Ueberwiegen der physikalischen Methode hat zu manchen Uebelständen geführt, unter denen namentlich der hervorzuheben ist, dass viele identische Verbindungen je nach ihrer Herkunft und oft nur des etwas verschiedenen Geruches wegen unter anderen Namen aufgeführt, und andererseits offenbar nicht identische mit demselben Namen belegt wurden; es mangelte eben an Anhaltspunkten zu ihrer Unterscheidung. In Folge dessen ist das Studium der Literatur über die Terpene zu einem wenig erfreulichen geworden, zumal da überdies manche Namen nicht immer in demselben Sinne gebraucht wurden.

Nachdem es Wallach und Brass[1]) bei Gelegenheit der Untersuchung des Wurmsamenöls gelungen war, das Cineol $C_{10}H_{18}O$ in reinem Zustande zu isoliren, und weiter gefunden war, dass letzteres sowohl als der aus ihm dargestellte Kohlenwasserstoff, das Cinen, mit Brom eine schön krystallisirende Verbindung giebt, welche als Additionsprodukt des Terpens mit 4 Atomen Brom zu betrachten ist, hat Wallach noch eine ganze Reihe von ätherischen Oelen

1) Annal. der Chemie 225. 292.

untersucht, um das Verhalten der in ihnen enthaltenen Terpene gegen Brom kennen zu lernen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieses Verhalten sich sehr wohl zu einer näheren Charakterisirung und Unterscheidung einzelner Terpene benutzen lässt. Die hierauf bezüglichen Beobachtungen und daran sich anschliessenden Arbeiten hat Wallach bis jetzt in 3 Abhandlungen[1]) veröffentlicht. Durch diese sind unsere Kenntnisse der Terpene beträchtlich erweitert worden, und es hat sich gezeigt, dass die chemischen Hülfsmittel zur Charakterisirung der einzelnen hierher gehörigen Verbindungen doch nicht so gering sind als man früher anzunehmen geneigt sein musste, und dass sie sich wahrscheinlich noch beträchtlich vermehren lassen.

Die erste Eintheilung und Nomenklatur der Terpene schlug Berthelot[2]) vor. Kekulé adoptirte in seinem Lehrbuch der organischen Chemie das Princip dieser Benennung. Berthelot unterschied die Terpene hauptsächlich in Bezug darauf, wie dieselben erhalten wurden, ob natürlich vorkommend oder durch Umwandlung der natürlichen nach verschiedenen Methoden entstehend. Die auf das optische Verhalten begründeten physikalischen Unterschiede spielten noch eine grosse Rolle. Der im Terpentinöl und andern ätherischen Oelen enthaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ wurde als Hauptrepräsentant der ganzen Körperklasse betrachtet und Terebenten genannt. Je nach der Herkunft gab es verschiedene Terebentene, welche wieder durch Erhitzen in andere isomere und polymere Terebentene umgewandelt werden konnten. Die durch Einwirkung von Reagentien auf die Terebentene erhaltenen Terpene wurden Terebene genannt. Von diesen wurden unterschieden isomere und polymere Terebene. Eine weitere Abtheilung bildeten die durch Abscheidung aus ihren Verbindungen mit Salzsäure

1) Annal. d. Chem. 225. 314. 227. 277. 230. 225.

2) Chim. org. fond. sur la synthèse II. 731.

erhaltenen Terpene. Von den hierunter aufgeführten Kohlenwasserstoffen seien hier nur zwei erwähnt: Camphen, entstanden durch Zersetzung des Terpentinöl-Monochlorhydrats, und Terpilen, durch Zersetzung des aus dem Terpentinöl darstellbaren Dichlorhydrats erhalten.

Diese Eintheilung konnte mit der Zeit nicht mehr genügen. Gladstone[1]) schlug später eine einfache Unterscheidung von Terpenen, Sesquiterpenen und Diterpenen vor. Es gibt aber eine grössere Anzahl von Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$, und es war deshalb wünschenswerth, dass diese einfachen Terpene noch weiter klassificirt werden konnten. Diese weitere Eintheilung bahnte Tilden[2]) an. Tilden unterscheidet zwei Reihen von Terpenen $C_{10}H_{16}$, die einen sieden bei 156°, liefern Terpinhydrate, geben bei 129° schmelzende Nitrosoderivate und vereinigen sich als solche nur mit 1 Mol. HCl; die andern sieden bei 176° und verbinden sich mit 2HCl zu gesättigten Verbindungen, geben ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat und liefern nach Wiggers'[3]) Verfahren kein Terpinhydrat.

Wallach[4]) erweitert diese Eintheilung und unterscheidet die eigentlichen Terpene in folgenden Gruppen: 1) Pinen, 2) Camphen, 3) Limonen, 4) Dipenten, 5) Terpinolen, 6) Sylvestren und vielleicht 7) Terpinen.

Wallach geht bei seiner Eintheilung von dem Grundsatz aus, dass man alle solche Terpene, welche chemisch sich gleich verhalten, auch als identisch betrachten soll, unbekümmert um die Herkunft und etwaige physikalische Verschiedenheit derselben. Die zur Unterscheidung der Gruppen hauptsächlich dienenden Verbindungen sind die Terpenchlorhydrate und die Terpentetrabromide.

---

1) Vgl. Jahresber. f. Chemie. 1878, 979.

2) Vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12. 1133 und Jahresber. d. Chem. 1878. 979.

3) Vgl. Annal. der Chemie 57. 247.

4) Vgl. Ibidem 227. 300 und 230. 272.

Es ist schon lange bekannt, dass die Terpene $C_{10}H_{16}$ ungesättigte Verbindungen sind, welche als solche durch Addition andere Bestandtheile aufzunehmen vermögen. Mit besonderer Leichtigkeit entstehen derartige Verbindungen mit den Halogenwasserstoffsäuren, es bilden sich aber nicht immer feste Produkte, sondern häufig flüssige; letztere scheinen meist nicht einheitlich zusammengesetzt zu sein. Am besten bekannt sind die festen Salzsäureverbindungen, unter denen man wieder Mono- und Di-Chlorhydrate ($C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2HCl$) zu unterscheiden hat.

Das Monochlorhydrat wird erhalten, wenn man trockenes Salzsäuregas in gut abgekühltes Terpentinöl leitet. Es scheint nur aus Terpenen zu entstehen, welche gegen 160° sieden. Hat das Terpen sich einmal mit 1 Mol. HCl vereinigt, so wird weiter keine Salzsäure mehr addirt: das Monochlorhydrat ist eine gesättigte Verbindung.

Dichlorhydrate erhält man vielfach durch Einleiten von Chlorwasserstoff in mit Aether, Alkohol oder Eisessig verdünnte Terpene. Bei der Bildung der Chloride zeigen die verschiedenen Terpene charakteristische Unterschiede. Die Dichlorhydrate können auch aus sauerstoffhaltigen Derivaten der Terpene erhalten werden.

Den Verbindungen der Terpene mit Chlorwasserstoff entsprechen ganz analoge mit Brom- und Jodwasserstoff, welche indessen weniger bekannt sind.

Die Terpentetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$ entstehen nach Wallach, wenn man zu einer gut gekühlten Lösung der Terpene in Aether und Alkohol allmählich soviel Brom hinzufügt, bis die Flüssigkeit dunkelgelb geworden ist. Nicht alle Terpene liefern hierbei feste Produkte. Solche Bromide werden ebenfalls auch aus sauerstoffhaltigen Terpenderivaten erhalten.

Nach den Untersuchungen Wallach's lässt sich das Wichtigste über die Charakterisirung der aufgeführten Terpene folgendermaassen zusammenfassen:

1) Pinen. „Die hierher gehörigen Terpene sieden um 160°, geben flüssige Brom-Additionsprodukte, bei 129° schmelzende Nitrosoderivate und vereinigen sich mit 1 Mol. HCl zu gesättigten Verbindungen.“

2) Camphen. „Die hierher gehörigen Terpene sind fest, schmelzen bei 50° und sieden unter 160°, mit Brom bilden sie ein flüssiges Substitionsprodukt.“

3) Limonen. „Der Siedepunkt liegt zwischen 175 und 177°. Das Terpen giebt ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, verbindet sich mit Brom zu einem bei 104—105° schmelzenden, rhombisch-hemiëdrisch krystallisirenden Tetrabromid und mit HCl in ätherischer Lösung zu dem bei 50° schmelzenden Dichlorhydrat des Dipentens.“

4) Dipenten. „Das Terpen siedet bei 180—182°. Es verbindet sich mit Brom zu einem rhombisch krystallisirenden, bei 125—126° schmelzenden Tetrabromid und (ohne dabei in eine andere Modifikation überzugehen) mit 2 Mol. HCl zu einer bei 49—50° schmelzenden Verbindung.“

5) Terpinolen. Dieser Kohlenwasserstoff siedet zwischen 185 und 190°, liefert beim Bromiren ein veränderliches, monosymmetrisch krystallisirendes, bei 112—113° schmelzendes Tetrabromid.

6) Sylvestren. Das Terpen siedet um 175°, liefert ein bei 72° schmelzendes Dichlorhydrat, giebt aber beim Bromiren nur flüssige Produkte[1]).

7) Terpinen. Der Siedepunkt dieses Terpens fällt mit dem des Dipentens ungefähr zusammen, wahrscheinlich liegt er bei 179—182°. Mit Brom und auch mit Chlorwasser-

---

1) Nach einer privaten Mittheilung des Herrn Prof. Wallach ist es demselben in jüngster Zeit gelungen, nach einem neuen Verfahren auch ein krystallisirtes Sylvestrentetrabromid zu erhalten, worüber demnächst von demselben Mittheilung gemacht werden wird.

stoff wurden aus dem Terpinen nur flüssige Produkte erhalten.

Da es noch nicht gelungen war, das Terpinen genügend scharf zu charakterisiren, so wurde es von Wallach nur einstweilen und mit Vorbehalt in das System eingereiht.

An die Terpene schliessen sich einige sauerstoffhaltige Derivate an, welche hier noch mit einigen Worten zu erwähnen sind. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das sogenannte Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2+H_2O$. Beim Erhitzen verliert dasselbe Wasser und geht in wasserfreies Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ über. Verliert dieses noch ein Mol. H_2O, so entsteht Terpineol $C_{10}H_{18}O$. Die Umwandlung des Terpinhydrats in Terpineol wird erreicht durch Kochen des Terpinhydrats mit verdünnten Säuren. Das Terpineol ist ein einwerthiger, ungesättigter Alkohol, liefert Dipentenderivate, und kann direkt in Dipenten übergeführt werden. Eine mit dem Terpineol isomere Verbindung ist das Cineol, welches ebenfalls eine ungesättigte Verbindung ist, sich aber namentlich dadurch vom Terpineol unterscheidet, dass es keine Hydroxylgruppe enthält, sondern wahrscheinlich ein an zwei Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom. Auch das Cineol liefert Dipentenderivate. Isomer mit dem Terpineol und dem Cineol ist auch das Borneol. Dieses ist ein gesättigter, einwerthiger Alkohol. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid liefert Borneol das Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, welches mit dem Terpenmonochlorhydrat nicht identisch ist, durch Salzsäureentziehung aber in festes Camphen übergeht, welches mit dem aus dem Terpenmonochlorid erhaltenen identisch zu sein scheint.

Ueberblickt man den Stand der neueren Forschung über die Terpene, welchen ich hier in den Grundzügen entwickelt habe, um die Ziele und Resultate der nachstehenden Arbeit verständlich zu machen, so wird man finden, dass die bisher bunt zusammengewürfelten Einzelbeobachtungen über die

Terpene von einem einheitlichen und rationellen Gesichtspunkte aus gesichtet und gesondert erscheinen. Die von Wallach angebahnte Klassifikation ist deshalb als ein bedeutender Fortschritt zu begrüssen. Mit Hülfe der scharf unterschiedenen Gruppen ist es möglich geworden, jedes vorkommende Terpen auf die Identität mit diesen schon bekannten zu prüfen. Dass aber das System noch der Erweiterung fähig und auch bedürftig ist, da man voraussetzen kann, dass die Reihe der vorkommenden Terpene damit nicht abgeschlossen ist, unterliegt keinem Zweifel. Es wird deshalb nöthig sein, alle ätherischen Oele, auch solche, welche früher schon öfters untersucht worden sind, noch einmal vorzunehmen, einestheils um die in denselben enthaltenen Terpene und Derivate derselben nach diesen neuesten Methoden zu bestimmen und etwa früher übersehene aufzufinden, anderntheils um etwaige neue, im System noch nicht aufgeführte, zu entdecken und nach charakteristischen Eigenschaften derselben zu suchen. Dieser Aufgabe ist der erste Theil meiner Arbeit gewidmet, und ich habe zu diesen Untersuchungen ein Oel gewählt, welches schon sehr häufig untersucht worden ist, dessen niedrig siedender Theil aber immer noch ein gewisses Interesse bot, nämlich das Rosmarinöl, ferner ein anderes, über welches eigentlich noch gar keine Untersuchungen vorliegen, das Cardamomenöl.

Eine einfache Nutzanwendung der von Wallach angebahnten Klassifikation bei der Untersuchung der genannten ätherischen Oele lag jedoch nicht allein in meiner Aufgabe, dieselbe sollte sich vielmehr auch auf den innern Ausbau derselben erstrecken. Hier war zu allernächst noch eine Lücke auszufüllen, und es sollte ein weiterer Theil meiner Arbeit darin bestehen, nach Methoden zu suchen, um das Terpinen ebenso genau wie die andern Gruppen identificiren und von den andern Terpenen unterscheiden zu lernen. Diese Aufgabe wurde nun schon gelegentlich der Untersuchung des Cardamomenöls in will-

kommenster Weise gelöst. Ich habe gefunden, dass das Terpinen eine ungemein charakteristische Verbindung mit Salpetrigsäure-Anhydrid giebt, und nachdem es so ermöglicht war, die Gegenwart von Terpinen auch in Gemischen genau nachzuweisen, konnte ich zum dritten und letzten Theil meiner Arbeit übergehen, welcher Untersuchungen über die wechselseitige Ueberführbarkeit der Terpene ineinander gewidmet ist.

Es drängt sich einem nämlich bei einer Durchsicht der Beobachtungen, welche Wallach gemacht hat, und der Schlussfolgerungen, welche daraus gezogen werden mussten, unwillkürlich die Frage auf, in welchem Zusammenhang die verschiedenen Terpene untereinander stehen. Dass die gänzliche Verschiedenheit der einzelnen Gruppen auf einer Verschiedenheit in der Constitution beruht, lässt sich kaum bezweifeln. Es würde aber einstweilen verfrüht sein, über die Konstitution schon bestimmte Ansichten aussprechen zu wollen, da das Verhalten der einzelnen Gruppen doch noch zu wenig erforscht ist. Einen grossen Schritt würde man diesem Ziele näher kommen, wenn man über die Umwandlungsfähigkeit der einzelnen Gruppen in die andern etwas grössere Klarheit besässe. Die Umwandlung des Pinens und des Limonens in Dipenten muss als konstatirt betrachtet werden[1]), und nach allen vorliegenden Beobachtungen scheint das Dipenten das Endprodukt der in dieser einen Richtung verlaufenden Reaktion, kurz eine stabile Modifikation der Terpene zu bedeuten. Da nun aber durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnten Säuren ausser Terpineol, dessen Bildung durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O aus dem Terpin leicht zu erklären ist, statt des erwarteten Dipentens allein auch noch Terpinen und Terpinolen entstehen[2]), so konnte eine genügende Interpretation dieses Vorgangs nicht gefunden

1) Vgl. Wallach, Annal. d. Chem. 227. 297.
2) Vgl. Wallach Ibidem 230. 253 u. f.

werden. Entweder musste man annehmen, dass das Terpineol in verschiedener Weise Wasser abspaltet, oder dass immer derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, welcher dann durch die Einwirkung der Säure einer Veränderung unterliegt. Da Wallach durch Erhitzen von Terpentinöl mit alkoholischer Schwefelsäure ebenfalls Terpinolen und wahrscheinlich auch Terpinen erhalten hatte, so liess sich vermuthen, dass es möglich sein würde, auf diesem Wege die Frage zur Entscheidung zu bringen. Wie aber schon erwähnt, ist es von allgemeiner Bedeutung, die Umwandlungen kennen zu lernen, welche die Terpene bei gleicher Behandlung eventuell erfahren, und es war deshalb zweckmässig, zugleich auch Camphen, Limonen und Sylvestren in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen.

Ich habe nun gefunden, dass das Dipenten durch Einwirkung von Säuren in Terpinen übergehen kann. Auf dieses Resultat gestützt gelang es mir eine ganze Reihe bisher dunkler Vorgänge in dem Verhalten der Terpene aufzuhellen.

Nachdem ich durch das Vorstehende hoffe, über den Zweck und die Resultate meiner Versuche kurz orientirt zu haben, wende ich mich zur Beschreibung der Versuche selbst, um daran die für die Terpene zu ziehenden Schlüsse zu knüpfen.

I. Theil.

1. Ueber das Rosmarinöl.

Das Rosmarinöl stammt von der bekannten, immergrünen Labiate Rosmarinus officinalis L. Wie bei den meisten Labiaten findet sich das Oel hauptsächlich in den Blättern und wird durch Destillation mit Wasserdämpfen aus denselben gewonnen. Die stark campherartig riechenden und

schmeckenden Blätter liefern nach Husemann[1]) circa 1% ätherischen Oels.

Dieses Oel ist schon mehrfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen. R. Kane[2]) gibt den Siedepunkt des durch mehrmalige Destillation gereinigten Oels zu 166° an. Er unterwarf dasselbe der Elementaranalyse, berechnete die erhaltenen Zahlen auf die Formel $C_{90}H_{152}O_4$ und sah dasselbe als ein Hydrat des Terpentinöls an, entsprechend der Formel $9C_{10}H_{16}+4H_2O$. Beim Destilliren des Oels mit Schwefelsäure erhielt er eine bei ungefähr 173° siedende, dem Mesitylen ähnlich riechende Flüssigkeit, welche dieselbe Zusammensetzung haben soll wie das Terpentinöl, und welcher er den Namen „Rosmarin" beilegte. — Nach unsern jetzigen Kenntnissen über das Verhalten der Terpene und des Camphers beim Erhitzen mit Schwefelsäure kann man wohl annehmen, dass Kane nicht ein Terpen $C_{10}H_{16}$, sondern grösstentheils Cymol $C_{10}H_{14}$ erhalten hat. — Lallemand[3]) (1859) trennte das Oel in einen bei 165° und einen bei 200—210° siedenden Antheil. Der bei 165° siedende Theil soll mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung geben, aus welcher aber beim Behandeln mit Salpetersäure eine erhebliche Menge einer festen, mit dem künstlichen Campher aus Terpentinöl anscheinend identischen Verbindung isolirt werden kann. Der bei 200—210° siedende Theil setzte bei starkem Abkühlen viel Campher ab, der von dem gewöhnlichen Campher nur durch ein etwas schwächeres (2/3) Drehungsvermögen nach Rechts verschieden gefunden wurde. Nach Gladstone[4]) (1862) soll der niedrig siedende Antheil aus einem Terpen bestehen. — Montgolfier[5]) (1876) hält auf

1) Husemann-Hilgers, Pflanzenstoffe. 1140.
2) Transact. of the Royal Irish Acad. 18. 135.
3) Annal. d. Chem. 114. 197.
4) Jahresber. f. Chem. 1863. 549.
5) Bull. de la Soc. Chim. de Paris. 1876. 18.

Grund seiner optischen Versuche den Rosmarincampher für ein wechselndes Gemenge von rechtsdrehendem und linksdrehendem Campher. — Bruylants[1]) (1878) schied aus dem Rosmarinöl 3 Fraktionen ab: 150—180°, 180—210° und 210—260°. Die erste Fraktion lieferte nach wiederholter Destillation über Natrium ein linksdrehendes Terpen, zwischen 157 und 160° siedend. Aus der zweiten Fraktion erhielt er gewöhnlichen Laurineencampher und ausserdem Tereben. Aus der dritten Fraktion krystallisirte beim Abkühlen Borneol aus. Das Rosmarinöl enthält seiner Angabe nach ungefähr 80% eines linksdrehenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, 4—5% Borneol und 6—8% Campher.

Wenn man diese Angaben unter einander vergleicht, so findet man, dass dieselben im Grossen und Ganzen übereinstimmen, jede folgende Untersuchung war eine Bestätigung, zugleich aber auch eine Ergänzung der vorhergehenden. Im Allgemeinen sieht man aber leicht, dass das Vorkommen von Campher im Rosmarinöl und die Natur desselben das wesentliche Interesse der genannten Forscher in Anspruch genommen hat, wohingegen der keinen Campher enthaltende, niedriger siedende Theil des Oels etwas stiefmütterlich behandelt worden ist. Es kam mir bei meiner Untersuchung darauf an, dieses Versäumniss einzuholen, und ich habe deshalb den höher siedenden Theil des Oels unberücksichtigt gelassen. Bruylants will nun in der Fraktion 180—210° ausser Campher noch Tereben gefunden haben, jenen so wenig charakterisirten Körper, der in der Literatur über ätherische Oele so oft vorkommt, von dem man aber nie recht weiss, für was man ihn halten soll. Unter Tereben verstand man früher eine flüssige Verbindung, deren hauptsächlichste Eigenschaft ihre optische Inaktivität war. Da nun in dem Oel ein Terpen, Campher und Borneol enthalten sein soll, so war es von grossem Interesse zu suchen, ob nicht ausserdem das von

1) Jahresber. f. Chem. 1879. 944.

Wallach und Brass[1]) entdeckte und beschriebene, dem Borneol isomere Cineol darin vorhanden sei, und die Vermuthung lag nahe, dass der von Bruylants für Tereben gehaltene Theil auch Cineol enthält, welches sich ja ebenfalls optisch inaktiv zeigt. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt, und ich gehe jetzt zu der Beschreibung meiner Versuche über.

Das von Schimmel & Cie. in Leipzig bezogene Oel, mit der Bezeichnung: „Feinstes italienisches Rosmarinöl" versehen, stellte eine nicht vollständig klare, fast farblose Flüssigkeit dar von dem eigenthümlichen Geruch des Rosmarins. Ich unterwarf dasselbe zuerst der Destillation aus einem gewöhnlichen Kolben mit aufgesetzter Dephlegmator-Röhre. Nach Absonderung einer geringen Menge bis 130° übergehenden Vorlaufs, zumeist aus Wasser bestehend, wurde das Oel zwischen 130 und 191° in 4 Fraktionen aufgefangen, der über 191° siedende Rückstand bildete die fünfte Fraktion. Sodann fraktionirte ich das Oel aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben, Quecksilbersäule des Thermometers ganz in Dampf[2]). Unter 157° ging eine kleine Menge über, welche stark wasserhaltig war. Der eigentliche Siedepunkt des Oels setzte bei 157° ein. Im Allgemeinen kann ich die oben angeführten Angaben von Bruylants über den Siedepunkt des Oels bestätigen.

Die zwischen 157 und 190° siedenden Fraktionen wurden nochmals durchfraktionirt und zwischen folgenden Graden aufgefangen:

	157—161°
I.	161—167°
II.	167—171°
III.	171—176°
IV.	176—182°
	182—190°

1) Annal. d. Chem. 225. 295.

2) Gilt für alle Siedepunktsangaben der vorliegenden Arbeit.

Der Rückstand über 190° schied nach dem Erkalten Campher aus. Die grösseren Fraktionen sind mit I—IV bezeichnet. Durch neunmal wiederholtes, sehr sorgfältiges Fraktioniren wurde schliesslich der Siedepunkt der einzelnen Fraktionen constant. In Bezug auf ihre Menge folgten sich die 4 Hauptfraktionen in der Reihe: II, IV, I, III, wobei Nr. II die kleinste bildete.

Da ein beträchtlicher Theil von 161—167° siedete, und ein noch grösserer von 171—176°, die Fraktion dazwischen aber nur sehr klein war, so konnte hieraus schon geschlossen werden, dass in dem Theile des Oels, welcher unter 190° siedet, sich jedenfalls 2 verschiedene Körper befinden müssen. Man kann die Siedepunkte dieser beiden Körper, wenn man die Mengenverhältnisse der Fraktionen oberhalb und unterhalb der beiden Hauptfraktionen in Betracht zieht, auf 164—165° und auf 178—179° fixiren.

Einige vorläufige Versuche, welche mit der grössten Fraktion, 171—176° siedend, gemacht wurden, um die etwaige Anwesenheit von Cineol zu konstatiren, führten zu keinem sichern Resultat. Die schon von Völckel[1]) beim Wurmsamenöl beobachtete Erscheinung, welche von Wallach und Brass[2]) klar gestellt und als charakteristische Eigenschaft des Cineols gefunden wurde, mit Salzsäuregas eine feste Verbindung von der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2.HCl$ zu geben, trat nicht ein. Ebensowenig konnte das Dipententetrabromid aus der Fraktion erhalten werden.

Der negative Ausfall dieser Versuche war nicht sehr ermuthigend. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge von Kohlenwasserstoffen neben Cineol das Herauskommen der festen Körper sehr erschweren oder auch unmöglich machen kann, da dieselben ein sehr gutes Lösungsmittel sowohl für die Salzsäure-

1) Annal. d. Chem. 87. 315.
2) Ibidem 225. 294 u. 297.

verbindung als auch für das Tetrabromid bilden. Ueberdies standen den zwei Versuchen mit negativem Resultat zwei andere gegenüber, welche das Vorhandensein von Cineol zwar nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich machten. Wurde nämlich das Oel mit Petroläther verdünnt und so bromirt, so entstand ein ziegelrother Niederschlag, wie ihn ebenso das Cineol und allerdings auch Borneol[1]) bei gleicher Behandlung giebt.

Ferner entstand durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das mit Aether verdünnte Oel nach eintägigem Stehen beim Verdunsten des Aethers mit Leichtigkeit ein fester Körper, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren weiss erhalten wurde und den Schmelzpunkt 49—50° hatte. Derselbe war also unzweifelhaft das gewöhnliche Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}$. 2HCl, welches nach Wallach[2]) auch aus dem Cineol entsteht. Auffallend war hierbei eine Beobachtung, welche ich hier gleich anführen will. Während bei den meisten andern ätherischen Oelen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Aetherlösung derselben sich eine sehr intensive Färbung ins Violette, Rothbraune bemerkbar macht, wurde das Rosmarinöl resp. die in Rede stehende Fraktion fast gar nicht gefärbt, sondern nahm nur einen schwach gelbrothen Schein an.

Nach den bisherigen Vorversuchen war die Möglichkeit der Anwesenheit von Cineol im Rosmarinöl also durchaus nicht ausgeschlossen. Um einen noch sicherern Anhalt darüber zu erlangen, wurde die vorliegende Substanz zunächst der Elementar-Analyse unterworfen.

0,1708 grm. gaben 0,5096 grm. CO_2 und 0,1824 grm. H_2O

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}$	
C	77,90	88,21	81,37
H	11,71	11,79	11,89

1) Vgl. Wallach. Annal. d. Chem. **230**. 226.
2) Ibidem **230**. 269.

Wie die Zahlen zeigen, enthielt die Fraktion also eine immerhin beträchtliche Menge Sauerstoff, und es war nicht gut anzunehmen, dass dieser Gehalt allein von noch gelöstem Campher herrühren sollte. Ziemliche Sicherheit über die Anwesenheit von Cineol erhielt ich endlich durch folgende Reaktion, welche schon von Kraut und Wahlforss[1]) erwähnt ist: Mischt man das Oel, in welchem Cineol enthalten ist, mit einer gesättigten Lösung von Jod-Jodkalium und schüttelt stark durcheinander, so erstarrt das Gemisch namentlich beim Abkühlen nach kurzer Zeit zu einem Brei, in welchem grünlich glänzende Kryställchen sich befinden, die auf eine poröse Thonplatte gebracht, zuerst abtrocknen, nach einiger Zeit aber zerfliessen. Es scheint dies eine sehr einfache und sichere Reaktion auf Cineol zu sein, welche sehr leicht auszuführen ist und noch bei stark verunreinigtem Material eintritt. Borneol und Campher reagiren nicht in dieser Weise, wovon ich mich überzeugt habe, indem ich einerseits eine Lösung von Campher, andererseits von Borneol in Terpentinöl mit der Lösung von Jod-Jodkalium behandelte.

Es kam nun darauf an, das Cineol als solches fassen zu können, und dazu sollte und konnte allein die Salzsäureverbindung desselben dienen. Ein nochmals angestellter Versuch mit der Fraktion vom Siedepunkt 171—176° gelang gleichfalls nicht. Ich nahm deshalb die nächst höhere Fraktion, und diesmal schlug der Versuch nicht fehl.

Ich folgte bei der Gewinnung des Cineols genau der Vorschrift, welche Wallach und Brass[2]) angegeben haben. Die Fraktion IV, von 176—182° siedend, wurde in ungefähr dem gleichen Vol. Petroläther gelöst. In das sehr gut mit Eis und Kochsalz gekühlte Gemisch wurde trockenes Salzsäuregas geleitet. Zuerst fand keine besondere Reaktion statt, ausser dass das Gas lebhaft absorbirt wurde. Nach kurzer

1) Vgl. Annal. d. Chem. **128**. 294.
2) Ibidem **225**. 297.

Zeit jedoch wallte die Flüssigkeit unter heftiger Wärmeentwicklung plötzlich auf und erstarrte zu einem weissen Krystallbrei. Derselbe wurde auf einen lose mit Glaswolle verschlossenem Trichter gebracht und möglichst schnell mit Hülfe der Wasser-Luftpumpe abgesaugt, so dass die Krystalle einigermaassen trocken wurden. Dieselben wurden in einen Kolben gebracht und sofort mit Wasser übergossen. Hierbei zersetzten sie sich augenblicklich unter Abscheidung eines Oels. Um die vorhandene Salzsäure zu binden, wurde ein Stückchen Aetzkali hinzugebracht und dann das Oel mit Wasserdampf überdestillirt. Das übergegangene Oel wurde vom Wasser getrennt, mit etwas festem Aetzkali kurze Zeit digerirt und am folgenden Tage fraktionirt. Hierbei ging ein kleiner Theil unter 176° über, welcher noch stark wasserhaltig war, die Hauptmenge siedete bei 176—179°, eine geringe Menge von 179—182°.

Der von 176—179° übergegangene Theil konnte als einigermaassen reines Cineol betrachtet werden. Um es zu trocknen, wurde ein Stückchen festes Aetzkali hinzugebracht. Die am folgenden Tage ausgeführte Elementar-Analyse des Produkts lieferte folgende Zahlen:

0,1603 grm. gaben 0,4616 grm. CO_2 und 0,1687 grm. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{18}O$	
C 77,90	78,53
H 11,71	11,72

Da die Salzsäureverbindung des Cineols, wie man sie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Rohfraktion erhält, ziemlich schwer wirklich trocken zu bekommen ist, da man wegen ihrer äusserst leichten Zersetzlichkeit das Abtrocknen sehr schnell bewerkstelligen muss, so war nicht zu erwarten, dass das erhaltene Cineol nach der einmaligen Destillation vollständig rein war. Zu einer Wiederholung der Operation reichte das zu Gebote stehende Material nicht aus. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen konnten aber auch so keinen

Zweifel darüber aufkommen lassen, dass der erhaltene Körper wirklich die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ hatte, dem noch eine geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemischt war.

Zum Beweise, dass es in der That Cineol war, stellte ich aus demselben das Cinentetrabromid in folgender Weise dar: 1 Vol. des Produkts wurde mit 2 Vol. leichtsiedendem Petroläther versetzt. Zu der mit einer Kältemischung gut gekühlten Mischung wurden 0,7 Vol. Brom sehr langsam zugetröpfelt. Hierbei schied sich ein ziegelrother Niederschlag aus. Ein geringer abfiltrirter und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrockneter Theil desselben in ein dicht verschlossenes Gefäss gebracht zerfloss nach einigen Stunden. Das Uebrige, Niederschlag sammt Mutterlauge, wurde in ein Schälchen gebracht. Am folgenden Tage hatte sich nach Verdunsten des Petroläthers ein fester Körper ausgeschieden. Derselbe wurde auf einer porösen Thonplatte getrocknet und aus Aether unter Zusatz einer geringen Menge Alkohol zweimal umkrystallisirt. Es wurden so kleine, durchsichtige, rhombische Krystalle erhalten, welche bei 123,5—124° schmolzen. Dieselben waren also unzweifelhaft Dipententetrabromid. Das gleiche Produkt wurde auch erhalten durch Bromiren einer Lösung von 1 Vol. Oel mit 4 Vol. Aether und 4 Vol. Alkohol.

Da das Cineol nach Wallach und Brass[1]) auch gegen Jodwasserstoff sich ganz eigenthümlich verhält und damit ein Dijodhydrat bildet, so verwandte ich die Reste der Fraktionen III und IV zu folgendem weiteren Versuch: Die Fraktionen wurden gemischt und in ein kleines Becherglas gebracht. In das Gemisch, welches stark abgekühlt wurde, leitete ich dann trockenen Jodwasserstoff ein. Es bildete sich alsbald ein gelblicher fester Körper, welcher aber augenscheinlich derart leicht zersetzlich ist, dass ein Erstarren der ganzen Flüssigkeit nicht eintrat, sondern die Mischung mehr oder

1) Vgl. Annal. d. Chem. 225. 300.

weniger flüssig blieb. Das Einleiten von Jodwasserstoff wurde fortgesetzt, das ausgeschiedene feste Produkt zerging allmählich, und das Gemisch färbte sich stark dunkelbraun. Zum Erstarren kam es aber immer noch nicht, obgleich schon eine sehr beträchtliche Menge Jodwasserstoff verbraucht war. Als ich jedoch das Gefäss auf einige Augenblicke aus der Kältemischung heraushob, wurde das Oel momentan in einen nur wenig flüssige Materie mehr enthaltenden Klumpen verwandelt. Die Bildung des Cinendijodhydrats war nunmehr vollendet. Die Reinigung desselben kann leicht und schnell in folgender Weise erreicht werden: Man bringt den Klumpen unter Zerdrücken auf einen mit Glaswolle lose verstopften Trichter, spritzt etwas kalten Alkohol über die Masse und saugt mit der Luftpumpe ab. Den Inhalt des Trichters bringt man dann auf einen Thonteller und lässt abtroknen. Sobald die Krystalle soweit trocken sind, dass sie nicht mehr braun, sondern gelb erscheinen, bringt man sie mit Wasser und einem kleinen Stückchen gelben Phosphor in ein Fläschchen und schüttelt häufiger um. Die Krystalle verlieren hierbei ihre gelbe Farbe und werden weiss. Nachdem dies geschehen, sondert man den Phosphor ab und bringt die Krystalle auf ein Filter, wäscht sie mit Wasser ab, trocknet sie dann auf einem Thonteller und krystallisirt aus wenig warmem, leichtsiedenden Petroläther um. Die Krystalle schiessen in langen, durchsichtigen, büschelförmig geordneten Nadeln aus. Dieselben werden aber beim Aufbewahren sehr bald undurchsichtig, gelb und schliesslich roth. Will man schöne und länger durchsichtig bleibende Krystalle haben, so bringt man sie nochmals mit Phosphor und Wasser zusammen und krystallisirt sie aus wenig warmem, jedoch nicht heissen, absoluten Alkohol um. Man erhält sie so als lange, schmale, farblose, vollkommen durchsichtige und stark lichtbrechende Platten, welche einigermaassen beständig sind.

Eine Jod-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2449 gr lieferten 0,2931 AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{18}J_2$	
J 64,79	64,66.

Der Schmelzpunkt wurde bei 78,5—79° gefunden. Sie schmolzen farblos, wurden aber nach einiger Zeit bei gleicher Temperatur roth.

Das erhaltene Jodid ist mit dem von Wallach und Brass aus dem Cineol dargestellten als identisch zu betrachten.

Diese Thatsachen genügen wohl für den Schluss, dass die zwischen 176 und 182° siedende Fraktion des Rosmarinöls zum grössten Theil aus Cineol besteht, und die Resultate früherer Forscher sind dahin zu vervollständigen, dass das Rosmarinöl ausser einem Terpen, gewöhnlichem Laurineen-Campher und Borneol auch noch Cineol enthält. Da das Cineol zum Borneol und Campher jedenfalls in chemisch sehr naher Beziehung steht, ist das gleichzeitige Vorkommen dieser drei Körper in demselben Naturprodukt von grossem Interesse und bisher noch in keinem andern ätherischen Oel beobachtet.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass durch Einleiten von Chlorwassersoff in die ätherische Lösung aus den niedrig siedenden Fraktionen des Rosmarinöls (gegen 164—165°) unter gewöhnlichen Umständen kein festes Dichlorhydrat gewonnen wird, oder nur in so geringen Mengen, das die Bildung desselben auf eine Beimengung von Cineol zurückzuführen ist. Es stimmt diese Beobachtung mit den schon früher bekannten überein.

2) Ueber das Ceylon-Cardamomenöl.

Dieses Oel wird aus der Frucht der in den Bergwäldern des südlichen und centralen Ceylon einheimischen Zingiberacee Elettaria major Smith gewonnen. Die Samen liefern 3,5%

ätherischen Oels, welches nach Flückiger[1]) bisweilen ein Stearopten absetzt. Weiter sagt Flückiger: „Nach der Probe des Stearoptens zu schliessen, welches mir zu Gebote steht, scheint dasselbe mit dem gewöhnlichen Campher übereinzustimmen.“ Dumas und Péligot[2]) fanden 1834 im Malabar-Cardamomenöl (von Ellettaria Cardamomum White et Maton stammend), welches schon sehr alt war und lange Zeit ruhig gestanden hatte, am Boden der Flasche farblose, prismatische Krystalle von gleichem Aussehen wie das Terpinhydrat. Dieselben durch Pressen gereinigt gaben bei der Analyse dieselbe Formel wie das Terpinhydrat, nämlich $C_{10}H_{16}+3H_2O$.

Eine nähere Untersuchung des Cardamomenöls selbst scheint bis jetzt noch nicht ausgeführt zu sein. Es ist dies um so auffallender, als dieses Oel doch sonst nicht gerade zu den unbekanntesten gehört. Es lag deshalb um so mehr für mich die Veranlassung vor, dasselbe in den Kreis meiner Arbeit zu ziehen.

Das zur Untersuchung verwandte Oel war ebenfalls von Schimmel u. Cie. in Leipzig bezogen. Es stellte eine einigermaassen dicklich fliessende, fast klare Flüssigkeit dar. Ich unterwarf dasselbe einer vorläufigen fraktionirten Destillation mit aufgesetzter Dephlegmator-Röhre. Es wurde sodann sehr sorgfältig aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben fractionirt. Nachdem diese Operation etwa fünfzehnmal wiederholt worden war, konnte der Siedepunkt der einzelnen Fraktionen als constant angesehen werden. Das Oel zeigte sich stark wasserhaltig, wodurch das Fraktioniren ungemein erschwert wurde. Es erschien nicht rathsam, bei diesem in seiner Zusammensetzung noch ganz unbekannten Oel Aetzkali zum Trocknen zu verwenden; ich nahm deshalb zu dem Aushülfsmittel meine Zuflucht, die einzelner Fraktionen mit

1) Flückiger, Pharmacognosie. 852.

2) Annal. de chim. et de phys. 57. (II.) 335.

etwas geglühter Pottasche zu versetzen und schwach zu erwärmen. Der Zweck wurde hierdurch einigermaassen erreicht, und das Oel läst sich leicht von der feuchten Pottasche ohne grossen Verlust abgiessen. Das Verfahren musste aber nach einigen Destillationen immer einmal wiederholt werden, und es hatte den Anschein, als ob durch das Erhitzen des Oels beim Destilliren Wasser abgespaltet würde.

Das Resultat der Destillation war folgendes: Zuerst ging ein niedrig siedender Vorlauf über, welcher stark nach Essigsäure roch. Das Oel fing bei 164° an überzugehen, und der Siedepunkt stieg bis zu 280°. Im Kölbchen blieb als Rückstand eine kleine Menge verharzten Oels, aus welchem sich nach dem Erkalten ein krystallinischer Körper abschied.

Aufgefangen wurden folgende Fraktionen:

164—170°
I. 170—178°
II. 178—182°
III. 182—190°
190—205°
IV. 205—220°
220—245°
245—280°.

Von diesen Fractionen traten vier, welche ich oben mit I—IV bezeichnet habe, durch ihre relativ grossen Mengen hervor. Von diesen war die IV. am grössten, aber auch die drei andern standen nicht sehr zurück, während die übrigen Fraktionen nur kleine Mengen bildeten. Die beiden letzten waren gelb gefärbt, am meisten die höchste. Fraktion IV war anfangs auch gelb, wurde aber bei dem häufigen Destilliren allmählich farblos.

Der wässerige Vorlauf hatte einen sehr stechenden Geruch, aus welchem der von Essigsäure deutlich hervortrat. Die Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und aus der filtrirten Salzlösung durch Abdampfen das feste Salz gewonnen. Die Untersuchung desselben zeigte, dass es grössten-

theils aus essigsaurem und ameisensaurem Natrium bestand.

Wie schon oben bemerkt, hatte sich aus dem verharzten Destillationsrückstand des Oels nach dem Erkalten ein krystallinischer Körper abgeschieden. Derselbe wurde durch Abtrocknen auf einem Thonteller von dem anhaftenden harzigen Oel befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gereinigt. Es wurden so silberweisse, glänzende, leichte Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 60—61° lag. Der Körper ist leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol. Leider wurde derselbe in so geringfügiger Menge erhalten, dass ich von weitern Versuchen damit abstehen musste und nicht einmal eine Elementar-Analyse desselben machen konnte.

Vor allen Dingen musste ich mir Klarheit darüber verschaffen, ob in dem Oel ein sauerstoffhaltiger Bestandtheil enthalten ist oder nicht. Zu dem Zweck wurden von den Hauptfraktionen Elementar-Analysen ausgeführt:

I. Fraktion, 170—178° siedend:
0,1194 gr lieferten 0,3810 CO_2 und 0,1254 gr H_2O.

II. Fraktion, 178—182° siedend:
0,1725 gr lieferten 0,5341 gr CO_2 und 0,1788 gr H_2O.

III. Fraktion, 182—190° siedend:
0,1293 gr lieferten 0,4038 gr CO_2 und 0,1369 gr H_2O.

IV. Fraktion, 205—220° siedend:

1. Analyse: 0,1492 gr lieferten 0,4270 gr CO_2 und 0,1567 gr H_2O.

2. Analyse: 0,1244 gr lieferten 0,3570 gr CO_2 und 0,1314 gr H_2O.

	Berechnet für	
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{18}O$
C	88,21	77,90
H	11,79	11,71

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
				1.	2.
C	87,03	84,44	85,17	78,05	78,26
H	11,69	11,54	11,79	11,62	11,76.

In Anbetracht dessen, dass durch Fraktioniren allein niemals eine vollständige Trennung der Bestandtheile erreicht werden kann und ferner, dass die einzelnen Fraktionen noch immer mit Hartnäckigkeit geringe Mengen Wasser zurückhalten, führten die Analysen zu dem Schluss, dass das Oel, abgesehen von den kleinen Spuren etwa noch vorhandener Säuren, ein Gemisch aus einem sauerstoffhaltigen Bestandtheil $C_{10}H_{18}O$, einem Terpenhydrat, und aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, einem Terpen besteht. Ob aber nur zwei Körper in Frage kommen konnten, oder ob namentlich nicht ein Gemenge mehrerer Terpene vorlag, liess sich aus den Analysen nicht erkennen. Jedenfalls ist der Siedepunkt des sauerstoffhaltigen Körpers zwischen 205 und 220° anzunehmen, und die Fraktion IV besteht fast nur aus demselben, da die erhaltenen Zahlen ziemlich genau mit den berechneten übereinstimmen. Es ist zur Beurtheilung der Zahlen noch zu bemerken, dass diese Fraktion leichter wasserfrei zu erhalten ist, und dass das Material für die zweite Analyse nochmals besonders getrocknet wurde.

Der Siedepunkt des Terpens ist zwischen 170 und 178° anzunehmen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen nicht so gut mit den berechneten überein, allein, abgesehen von der Möglichkeit, dass von dem Terpenhydrat noch etwas in der Fraktion I vorhanden sein konnte, lässt sich auch ausser Wasser noch die Gegenwart geringer Mengen der im Cardamomenöl vorhandenen und im Vorlauf nachgewiesenen Säuren annehmen. Durch diese musste der Kohlenstoff- sowohl als auch der Wasserstoffgehalt heruntergedrückt werden.

Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Cardamomenöls, die Fraktion IV, von 205—220° siedend hat sehr grosse Aehnlichkeit mit dem von Wallach[1]) gefundenen Terpineol. Wallach giebt den Siedepunkt der Verbindung auf 215—220° an. Er erhielt aus derselben beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff das gewöhnliche Dipentenchlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$ vom Schmelzpunkt 50° und beim Schütteln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure das zugehörige Jodid $C_{10}H_{16}.2HJ$ vom Schmelzpunkt 77°. Beide Verbindungen versuchte ich aus der Fraktion IV darzustellen. Das Oel wurde in dem doppelten Vol. Aether gelöst, und nachdem durch Einleiten von Chlorwasserstoff die Lösung mit diesem Gase gesättigt war, und einige Tage ruhig stehen geblieben war, bildete sich nach dem Verdunsten des Aethers ein krystallinisches Produkt. Dasselbe wurde auf die gewöhnliche Weise gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 50°. Es schien rein zu sein, jedoch ein weiterer Reinigungsversuch zeugte vom Gegentheil. Ich löste nämlich die Krystalle in absolutem Alkohol und fällte dieselben wieder mit Wasser aus. Der Schmelzpunkt derselben war nach diesem Verfahren etwas in die Höhe gegangen, stieg nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode bis auf 52° und blieb dann constant. Die Chlorbestimmung zeigte, dass ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$ vorlag.

0,1992 gr lieferten 0,2718 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{18}Cl_2$	
Cl 33,94	33,74.

Da der hohe Schmelzpunkt von 52° auffallend war — für den Schmelzpunkt des Dipentenchlorids $C_{10}H_{16}.2HCl$ ist bisher höchstens 50° angegeben worden — stellte ich mir letzteres aus Orangenschalenöl dar und reinigte es möglichst sorgfältig in der oben angegebenen Weise. Dieses Chlorid

1) Vgl. Annal. d. Chem. **230**. 254.

benutzte ich nun zu einem mehrfach wiederholten Parallelversuch. In der That lag der Schmelzpunkt des so gereinigten Dipentenchlorids etwas höher als bisher angenommen wurde, nämlich bei 50,5°, konnte aber nicht höher gebracht werden. Da die Beobachtungen mit demselben Thermometer und unter genau gleichen Bedingungen gemacht worden waren, so ist damit constatirt, dass entweder das Dichlorhydrat des Cardamomenöls (die niedrigeren Fraktionen geben dasselbe bei 52° schmelzende Produkt) ein besonderes Chlorid ist, welches eben den Schmelzpunkt von 52° hat, oder fast wahrscheinlicher, dass die kleine Abweichung vom Schmelzpunkt des Dipentenchlorids auf eine schwer zu entfernende Verunreinigung zurückgeführt werden muss. Ich werde später nochmals auf diesen Punkt zurückkommen.

Die Darstellung des dem Chlorid entsprechenden Jodids geschah in folgender Weise: Das Oel wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Minuten kräftig durchgeschüttelt. Beim Auswaschen des Gemisches mit Wasser zeigte es sich, dass das jetzt dunkelbraun gewordene Oel specifisch schwerer als Wasser war, die Reaktion konnte mithin als beendigt angesehen werden. Das Oel wurde von der wässerigen Schicht getrennt und auf ein Uhrglas gebracht. Nach kurzer Zeit erstarrte es zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Thonteller einigermaassen abgetrocknet wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden weiter auf dieselbe Weise gereinigt, wie das Jodid, welches aus dem Cineol des Rosmarinöls erhalten wurde. Die schönsten Krystalle wurden ausgelesen, schnell zwischen Fliesspapier abgetrocknet und zur Analyse und Bestimmung des Schmelzpunkts verwandt. Letzterer wurde bei 76° gefunden.

0,1424 gr lieferten 0,1710 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{18}J_2$	
J 64,79	64,88.

Wallach[1]) erhielt ferner aus dem Terpineol das bei 124° schmelzende Dipententetrabromid. Dieses konnte aber aus der Fraktion IV auf keine Weise erhalten werden. Brom wurde allerdings absorbirt, aber das entstandene Produkt blieb flüssig und verharzte bei längerm Stehen. Ferner gelang es mir nicht aus dem Oel Terpinhydrat dadurch darzustellen, dass ich es längere Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure stehen liess, eine Reaktion, die für Terpineol angegeben ist.

Schliesslich versuchte ich aus der betreffenden Fraktion das von Wallach[2]) aus dem Terpineol dargestellte Phenyl-Terpinyl-Urethan vermittelst Carbanil zu erhalten. Das Oel wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Carbanil in einem Kölbchen gemischt und letzteres gut verkorkt ruhig stehen gelassen. Nach kurzer Zeit schieden sich kleine Krystalle aus. Nach längerm Stehen wurde die Mischung allerdings dickflüssiger, syrupförmig, kam aber auch nach Wochen nicht zum Erstarren. Es hatte sich lediglich Carbanilid gebildet, und das Resultat des Versuchs war auch kein anderes, als ich die Mischung von Carbanil und dem Oel im zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden auf 100° erhitzte.

In beiden Fällen, namentlich aber beim letzten Versuch, war die Menge des erhaltenen Carbanilids zu bedeutend, um die Bildung desselben allein auf die Verunreinigung des Oels mit Wasser zurückzuführen. Durch die Einwirkung des Carbanils scheint daher aus dem Oel, insbesondere beim Erhitzen, Wasser abgespaltet worden zu sein, welches sich dann mit dem Carbanil zu Carbanilid verbunden hat.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin ging das Oel keine Verbindung ein. Phosphorpentachlorid wirkte auf dasselbe ein, das entstandene Produkt blieb flüssig und konnte der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden.

1) Annal. d. Chem. **230**. 266.
2) Ibidem **230**. 267.

Es blieb also immerhin noch zweifelhaft, ob die sauerstoffhaltige Verbindung, welche im Cardamomenöl enthalten ist, identisch mit dem Terpineol ist. Aus dem ganzen Verhalten geht aber doch mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass in der Verbindung eine Hydroxylgruppe anzunehmen ist. Da nun auch der Siedepunkt mit dem des Terpineols zusammenfallen dürfte, so wird man, trotzdem nicht alle die angestellten Versuche ein positives Resultat gaben, die Verbindung wohl für Terpineol ansehen dürfen. Bei der geringen Menge von Material, welches mir zu Gebote stand, war es nicht möglich, noch weitere Versuche damit zu machen.

Ich wende mich nun zu einer Besprechung der Fraktion I. Dieselbe muss der Analyse nach als ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ aufgefasst werden. In ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt gab sie dasselbe Chlorid wie die Fraktion IV. Die Reinigung desselben bot anfangs einige Schwierigkeiten, allein durch sehr häufiges Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wurde schliesslich ein weisses Produkt erhalten, in Form von zarten, glänzenden Blättchen, welche bei 52° schmolzen. Dieses Chlorid wurde aus sämmtlichen Fraktionen erhalten, allerdings in verschieden grosser Menge. Am grössten war die Ausbeute aus den Fraktionen vom Siedepunkt 170—178° und 205—220°. Der Schmelzpunkt wurde immer bei 52° gefunden.

Ein festes Tetrabromid gab die Fraktion I beim Sättigen der Alkohol-Aether-Lösung mit Brom nicht, wie überhaupt aus keiner Fraktion des Cardamomenöls ein solcher Körper erhalten werden konnte. Da die Darstellung der Tetrabromide bei unreinem Material immerhin einige Schwierigkeiten bietet, so war die Vermuthung noch nicht ausgeschlossen, dass der vorliegende Kohlenwasserstoff identisch mit Limonen sei. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, aus dem Chlorid den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückzubilden. Wenn die Voraussetzung richtig war, dass Limonen vorlag, so musste dieses durch die Salzsäure zu

Dipenten invertirt sein, welches dann das bei 125—126° schmelzende Tetrabromid geben musste.

Das Chlorid vom Schmelzpunkt 52° wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Anilin einige Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, und das Reactionsprodukt mit Salzsäure angesäuert. Sodann wurde ein Dampfstrom durch das Gemisch geleitet. Das übergegangene Oel erstarrte nach dem Erkalten zu Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 51,5° lag. Die Umsetzung mit Anilin hatte also gar nicht oder nur in ungenügender Weise stattgefunden. Der Versuch wurde deshalb wiederholt, dabei aber das Kochen etwas länger fortgesetzt. Beim Destilliren mit Wasserdampf ging zuerst ein Oel über, welches allein aufgefangen wurde. Dasselbe betrug an Gewicht die Hälfte des angewandten Chlorids. Nachdem es vom Wasser abgetrennt und mit festem Aetzkali getrocknet worden war, wurde es fractionirt. Es ging fast vollständig bei 180—185° über, hatte also den Siedepunkt des Dipentens. Nichtsdestoweniger konnte der sichere Beweis, dass es wirklich Dipenten war, nicht geliefert werden, denn es gab beim Bromiren kein festes Produkt. Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

Der bei der Destillation mit Wasserdampf weiterhin übergehende Theil wurde wiederum fest. Derselbe wurde nochmals eine halbe Stunde lang mit Anilin gekocht. Trotzdem fand keine Umsetzung mehr statt, denn das mit Wasserdampf übergehende Destillat blieb fest. Da zu dem ganzen Versuch nur 4,0 gr Chlorid zur Verfügung stand, so betrug der nach allen diesen Operationen übrig bleibende feste Körper nur eine ganz minimale Menge. Derselbe wurde abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt. Es bildeten sich hierbei längliche, verzweigte Krystalle, welche im Aussehen durchaus keine Aehnlichkeit mit dem angewandten Chlorid hatten. Der Schmelzpunkt des grau gefärbten, wohl noch unreinen Produkts, lag bei 84°. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge, welche von dieser Verbindung erhalten wurde, leider nicht aus, es ist

aber wohl denkbar, dass ihre Anwesenheit eine Erhöhung des Schmelzpunkts bei dem erst beschriebenen Chlorid bewirkt hat.

Um das Oel wiederzugewinnen, wurden sämmtliche Mutterlaugen, aus denen das Chlorid erhalten worden war, mit Anilin einige Zeit gekocht. Nachdem das Reaktionsprodukt mit Salzsäure angesäuert worden war, wurde ein Dampfstrom hindurchgeleitet. Das gewonnene Destillat siedete zur Hauptmenge bei 178—179°. Der Siedepunkt stimmt auffallender Weise mit dem desjenigen bedeutenden Antheils des Oels überein, welcher nur eine geringe Menge von dem festen Chlorid liefert. Die Vermuthung, welche ich schon früher hegte, dass hier noch eine andere Verbindung vorhanden sei, gewann dadurch sehr an Wahrscheinlickeit.

Um die in den niedriger siedenden Fraktionen des Cardamomenöls vorliegenden Kohlenwasserstoffe identificiren zu können, wurde ausser den angeführten Bromirungsversuchen noch eine andere Reihe von Reaktionen gemacht, bei welcher Gelegenheit auch ältere Angaben über das Verhalten der Terpene in Betracht kamen. Cahours[1]) erhielt nämlich beim Einleiten von Stickoxyd in ein bei 185—190° siedendes Terpen des Bitterfenchelöls eine krystallinische Verbindung. Bunge[2]) wiederholte den Versuch und fand, dass diese Verbindung beim Einleiten von Stickoxyd nur dann entsteht, wenn zugleich Luft einwirken kann, und dass man denselben Körper auch erhält, wenn man das Oel mit einer Lösung von Kaliumnitrit unter Zusatz von gewöhnlicher Essigsäure schüttelt. Bunge giebt der Verbindung die Formel $C_{10}H_{15}.N_2O_3$. Cahours beschreibt dieselbe als weisse, feine, seidenglänzende Nadeln, welche sich bei 100° verändern, gelb werden und sich in etwas höherer Temperatur zersetzen. Der Körper soll wenig löslich in Alkohol sein, leichter in Aether, ferner leicht löslich in Kalilauge und

1) Vgl. Annal. der Chem. 41. 76.

2) Vgl. Zeitschr. f. Chem. 1869. 579.

durch Säuren wieder unverändert aus dieser Lösung niedergeschlagen werden. — Aus dem, wie oben mitgetheilt, regenerirten Oel versuchte ich denselben Körper darzustellen. Das Oel wurde mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit geschüttelt, während allmählich in kleinen Portionen gewöhnliche Essigsäure zugesetzt wurde bis zur Sättigung. Nach einiger Zeit schied sich aus dem Oel ein krystallinischer Körper ab, dessen Menge nach tagelangem Stehen langsam zunahm. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, auf einem Thonteller getrocknet und aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Der Körper ist in Aether leicht löslich, in Folge dessen haftet den gewonnenen Krystallen meist noch eine geringe Menge harziger Substanz an, der Schmelzpunkt ist nicht constant, und die Krystalle zersetzen sich vor dem Schmelzen. Es hat sich in der Folge als praktisch erwiesen, den Körper aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Man erhält den Körper auf diese Weise meist schon nach zweimaligem Umkrystallisiren rein in Form von langen, glänzenden Prismen, welche sich gern rosettenförmig gruppiren. Die Krystalle schmelzen bei 155° und zersetzen sich, nachdem sie geschmolzen sind, unter Entwicklung von Gasbläschen. Dieser Körper unterscheidet sich, abgesehen von dem ganz andern Schmelzpunkt, auch wesentlich darin von dem, welchen Cahours aus dem Bitterfenchelöl erhalten hat, dass er in Kalilauge unlöslich ist. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zersetzt er sich unter Verharzung. Dagegen löst er sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen, und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert ausgefällt; ebenso verhält er sich gegen Eisessig und auch gegen Anilin. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether. In Petrolaether ist er absolut unlöslich.

Derselbe Körper wurde auch aus den Fraktionen 178 —182° und 182—190° erhalten. Die Verbindung, welche

den Körper liefert, ist also jedenfalls schon ursprünglich im Cardamomenöl enthalten. Dem Schmelzpunkt und seinem ganzen Verhalten nach muss der Körper als ein neuer, bis jetzt noch nicht bekannter angesehen werden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{16}.N_2O_3$

1) 0,1596 gr lieferten 0,3317 gr CO_2 und 0,1156 gr H_2O.

2) 0,2497 gr lieferten 0,5157 gr CO_2 und 0,1722 gr H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}.N_2O_3$	1.	2.
C	56,57	56,68	56,32
H	7,56	8,05	7,67.

Es war interessant, zu versuchen, ob sich der Körper auch bildet, wenn man direkt die Dämpfe der salpetrigen Säure in das Terpen einleitet. Das Resultat der Versuche war folgendes: Salpetrige Säure wirkt sehr heftig auf das Oel ein, es musste daher bei den Versuchen stark gekühlt werden. Leitet man die Dämpfe in das unverdünnte oder mit Aether oder Alkohol versetzte Oel ein, so färbt es sich in allen Fällen zuerst intensiv grün. Nach sehr kurzer Zeit tritt eine sehr heftige Reaktion ein, und man erhält schliesslich ein rothbraunes Oel von eigenthümlichen, an Kümmelöl erinnernden Geruch, welches schwerer als Wasser, sehr dickflüssig und zähe ist, welches aber auf keine Weise zum Erstarren gebracht, und dem auch durch die verschiedensten Lösungsmittel kein krystallisirendes Produkt entzogen werden konnte. Leitet man in das unverdünnte Cardamomenöl nur ganz kurze Zeit salpetrige Säure ein, so kann man eine kleine Menge des krystallisirten Nitritkörpers gewinnen, welcher nach einigen Tagen sehr langsam aus dem Oel auskrystallisirt. Leitet man die salpetrige Säure in mit Petrolaether verdünntes Oel ein, so entsteht sehr bald das dicke, harzige Oel, welches sich, als in Petrolaether unlöslich, abscheidet.

Bei der Bereitung des Nitritkörpers mit Kaliumnitrit und Essigsäure erhält man mehr oder weniger auch ein in

Petrolaether unlösliches, dickes, harziges Oel, welches denselben Geruch besitzt wie das oben beschriebene, überhaupt in seinen äussern Eigenschaften demselben durchaus gleicht. Dasselbe ist jedenfalls als sekundäres Produkt anzusehen, entstanden durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf den vorher gebildeten Nitritkörper.

Nur die beiden Fraktionen vom Siedepunkt 178—182° und 192—190° lieferten das Nitrit, die andern nicht. Da nun gerade diese Fraktionen nur in geringer Menge das Chlorid lieferten, so musste hier ein anderes Terpen vorliegen, dessen specifische Eigenschaft es ist, Salpetrigsäure-Anhydrid zu addiren und damit den neuen bei 155° schmelzenden Körper zu bilden. Es hat sich in der Folge herausgestellt, dass diese Eigenschaft dem von Wallach[1]) gefundenen Terpinen zukommt.

Das Terpinen siedet bei 179—182°, giebt mit Chlorwasserstoff kein festes Chlorid und mit Brom kein festes Bromid, verhält sich also ebenso wie der entsprechende, bei derselben Temperatur siedende Theil des Cardamomenöls. Es ist deshalb der Schluss berechtigt, dass im Cardamomenöl wirklich Terpinen vorhanden ist.

Fasst man die Resultate, welche die Untersuchung des Cardamomenöls geliefert hat, zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Der wässerige Vorlauf besteht neben Wasser hauptsächlich aus Essigsäure und Ameisensäure.

2) Das eigentliche Oel siedet von etwa 170—220°. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder auch des Dipentens nahe liegt, aber ein Chlorid von etwas über 50° liegendem Schmelzpunkt liefert, ferner ein zweites Terpen, das als Terpinen erkannt wurde; endlich einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$, zwischen 205 und 220° siedend, welcher wahrschein-

1) Vgl. Annal. d. Chem. **230**. 260.

lich mit dem Terpineol identisch ist, demselben jedenfalls aber sehr nahe steht.

3) Der verharzte Destillationsrückstand enthält eine sehr geringe Menge einer festen, krystallinischen Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 60—61° liegt. Die Zusammensetzung derselben ist noch aufzuklären.

II. Theil.

Zur Charakterisirung des Terpinens.

1) Terpinennitrit.

$C_{10}H_{16}.N_2O_3$.

Da, wie oben mitgetheilt, im Cardamomenöl ein Bestandtheil, und zwar voraussichtlich ein Terpen enthalten sein musste, welches die charakteristische Eigenschaft hat, Salpetrigsäure-Anhydrid zu addiren, so entstand natürlich die Frage, welches Terpen dies wohl sein könnte. Ausser dem Terpen, welches im Bitterfenchelöl vorkommt, war bis jetzt von keinem ein analoges Verhalten bekannt. Es wurde deshalb eine ganze Reihe von Terpenen und um 180° siedenden Fraktionen von verschiedenen ätherischen Oelen in der Hinsicht untersucht, aber ohne Resultat. Endlich jedoch gelang es mir, den Körper zu erhalten, und zwar aus einem Material, welches ich früher bei Gelegenheit von Versuchen über die Polymerisation von Terpentinöl dargestellt hatte. Es war nämlich Terpentinöl mit $^1/_{10}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure allmählich vermischt und geschüttelt worden unter Vermeidung zu starker Erhitzung. Nachdem dieses Gemisch einige Wochen gestanden hatte, war es mit Soda neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt worden. Eine grössere Menge dieses Destillats siedete zwischen 170 und 190°. Als

ich nun dieses Oel mit einer Lösung von Kaliumnitrit unter Zusatz von Essigsäure schüttelte, entstand sehr bald und in reichlicher Menge die gesuchte Verbindung. Ebenso wurde sie aus einem von Schimmel u. Cie. in Leipzig unter dem Namen „Tereben $C_{10}H_{16}$“ bezogenen und höchstwahrscheinlich auch durch Schütteln von Terpentinöl mit Schwefelsäure dargestellten Präparat erhalten. Ferner entstand die Verbindung aus den gegen 180° siedenden Produkten, welche durch Inversion von Terpentinöl mit alkoholischer Schwefelsäure gewonnen worden waren. Wallach[1]) vermuthet nun schon, dass in diesen Produkten sich reichlich Terpinen vorfinden würde. Es wurde deshalb reines, aus Terpinhydrat gewonnenes[2]) Terpinen mit Kaliumnitrit und Essigsäure behandelt, und es entstand hierbei das bei 155° schmelzende Nitrit nicht allein in sehr grosser Menge, sondern dasselbe krystallisirte aus dem Oel gleich in fast weissen, grossen, rosettenförmig übereinander gelagerten Nadeln. Es konnte folglich keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in dem Terpinen der gesuchte Kohlenwasserstoff gefunden war, der eben dasselbe bei 155° schmelzende Nitrit liefert, welches aus dem Cardamomenöl erhalten wurde. Das Terpinen, dessen Siedepunkt mit dem des Dipentens fast zusammenfällt und dem des Limonens und auch des Terpinolens ziemlich nahe steht, konnte, wie oben schon hervorgehoben wurde, bisher nicht genau identificirt werden, da es sich von den andern, eben genannten Terpenen nur dadurch unterscheidet, dass es kein festes Chlorid und kein festes Bromid liefert. Das Fussen auf solchen lediglich negativen Ergebnissen hat aber immer sein Bedenkliches namentlich bei Gemischen. Wir besitzen aber jetzt durch die Bildung des Nitrits ein Mittel auch in Gemischen mit andern Terpenen und Derivaten derselben die Gegenwart von Terpinen zu constatiren, und die Auffindung

---

1) Annal. d. Chemie 230. 262.

2) Vgl. Wallach, Annal. d. Chem. 230. 260.

des neuen Körpers gelangt dadurch zu besonderer Wichtigkeit, dass durch denselben das Terpinen genau und scharf von andern Terpenen unterschieden werden kann. Zugleich war mit diesen Versuchen constatirt, dass durch Schütteln von Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure und auch durch Erhitzen desselben mit alkoholischer Schwefelsäure in grosser Menge Terpinen gebildet wird.

Um die günstigsten Bedingungen zur Darstellung einer grösseren Menge des Terpinennitrits zu finden, stellte ich eine Reihe von Versuchen an. Die Ergebnisse derselben sind folgende: Was zuerst das Material anbelangt, aus welchem man das Terpinen darstellen will, so kann man natürlich nach der Vorschrift von Wallach Terpinhydrat nehmen und dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure kochen. Billiger und fast ebenso bequem kommt man aber zum Ziel, wenn man Terpentinöl nimmt und dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure schüttelt. Als das günstigste Verhältniss des Oels zur Säure hat sich 200 Vol. zu 7 Vol. herausgestellt. In eine Flasche, welche man zur Abkühlung in einen grossen Kübel mit kaltem Wasser setzt, bringt man 2000 ccm Terpentinöl, sodann setzt man 70 ccm gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu, jedesmal etwa 5 ccm, und mischt immer durch fleissiges Schütteln, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht höher steigt als dass man die Flasche noch bequem mit der Hand anfassen kann. Wird die Temperatur zu hoch, so entsteht neben viel verharztem Oel hauptsächlich Camphen und wahrscheinlich Cymol, wie schon Armstrong und Tilden[1]) gefunden haben. Wenn alle Schwefelsäure zugesetzt ist, schüttelt man im Laufe des Tages noch häufiger um, es tritt dann, wenn die Mischung vorher vollständig stattgefunden hatte, keine merkbare Temperaturerhöhung mehr ein. Nach ein oder zwei Tagen übersättigt man das Gemisch mit Soda oder

1) Vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12. 1752.

Natronlauge und leitet Dampf hindurch. Das übergegangene Oel wird getrocknet und einmal fraktionirt. Es destillirt fast vollständig zwischen 170 und 190° und kann direkt zur Darstellung des Nitrits dienen. Aus 2000 ccm Terpentinöl wurden 770,0 gr von 170—190° siedenden Destillats erhalten.

Je 250,0 gr des so gewonnenen Oels wurden nun mit 110,0 gr Eisessig und 440,0 gr Wasser vermischt. Zu dieser Mischung wurde eine concentrirte wässerige Lösung von 125,0 gr Natriumnitrit in kleinen Portionen unter häufigem, kräftigem Umschütteln zugesetzt und zwar so, dass die ganze Operation etwa 2 Stunden Zeit in Anspruch nahm. Besonders gegen Ende derselben tritt eine schwache Erwärmung ein. Meistens kann man dann schon kleine Krystalle sich ausscheiden sehen. Nach zwei Tagen filtrirt man die Krystalle ab, wäscht sie zuerst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und bringt sie auf einen Thonteller, auf welchem man sie etwas zerdrückt. Nach dem Abtrocknen werden sie am besten in Eisessig gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, wiederum getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Oel, aus welchem die Krystalle abfiltrirt worden sind, scheidet bei längerm Stehen noch mehr von der Verbindung aus. Die so als zweite und dritte Ausbeute erhaltenen Krystalle sind allerdings nicht so weiss als die zuerst ausgeschiedenen, lassen sich jedoch auf die angegebene Weise leicht reinigen. Aus 650,0 gr Oel wurden circa 100,0 gr Terpinennitrit erhalten. Bei einer nochmaligen Behandlung des schon ausgenutzten Oels mit Natriumnitrit und Essigsäure konnte keine weitere Ausbeute mehr erzielt werden.

Gelegentlich der Darstellung des Nitrits wurden noch folgende Erfahrungen gesammelt: Erwärmt man das Oel mit der Natriumnitritlösung auf dem Wasserbad und lässt die Säure allmählich durch einen Scheidetrichter zutröpfeln, so bildet sich das Nitrit momentan, das Produkt ist aber sehr schmierig. Dasselbe ist der Fall, wenn man auf kaltem Wege die Mischung so schnell bewerkstelligt, dass eine stärkere Er-

wärmung eintritt. Umgekehrt aber dauert es sehr lange, bis die Bildung des krystallinischen Produkts eintritt, wenn man so langsam operirt, dass jede Erwärmung vermieden wird. Eine schwache bei der Operation von selbst entstehende Erwärmung scheint daher für die Darstellung des Körpers am günstigsten zu sein. — Da das Nitrit in Petroläther unlöslich ist, so liess sich voraussehen, dass die Ausscheidung desselben aus mit Petroläther verdünntem Oel schneller stattfinden würde. Es ist das in der That der Fall, aber diese Methode hat andererseits ihre grossen Nachtheile. Wie beim Cardamomenöl, so bildete sich auch hier zugleich mit dem Nitrit mehr oder weniger etwas von einem dicken, harzigen Oel[1]), welches sonst in den flüssig bleibenden Antheilen des Rohprodukts grösstentheils gelöst bleibt, aber durch die Beimischung von Petroläther ebenfalls ausgeschieden wird. Dieses verschmiert die Krystalle, namentlich die der zweiten und dritten Ausbeute, und kann nur unter grossem Verlust von denselben entfernt werden.

Das Terpinennitrit schmilzt im reinen Zustande bei 155° und kann am besten durch langsame Krystallisation aus absolutem Alkohol ganz rein und in schönen Krystallen erhalten werden. Eine 10procentige ätherische Lösung desselben verhält sich optisch inaktiv. Die Nitrosoreaction mit Phenol und Schwefelsäure giebt es nicht. Besonders zu bemerken ist die leichte Löslichkeit in concentrirten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Eisessig. Im Allgemeinen zeigt es eine bemerkenswerthe Beständigkeit, es lässt sich jedoch leicht reduciren und oxydiren. Die hierbei entstehenden Produkte sind noch nicht genauer untersucht. Bei der Reduktion mit alkoholischer

---

1) Wie durch einen besondern Versuch festgestellt wurde, zersetzt sich das Terpinennitrit in ätherischer Lösung durch Behandlung mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Bildung eines dicken, zähflüssigen Oels, welches mit dem erwähnten Nebenprodukt identisch sein dürfte.

Salzsäure und Zinnchlorür wurde hauptsächlich Chlorammonium erhalten, dabei aber auch ein in kaltem, absolutem Alkohol lösliches salzsaures Salz, aus welchem durch Kalilauge eine Base von naphtylaminartigem Geruch abgeschieden wird. Hydroxylamin wurde bei der Reduktion nicht gebildet.

Dass das aus dem Terpinen resp. Terpentinöl dargestellte Nitrit mit dem aus dem Cardamomenöl erhaltenen identisch ist, ging auch aus folgenden Analysen hervor:

1) 0,2486 gr lieferten 0,5134 gr CO_2 und 0,1740 gr H_2O.

2) 0,1996 gr lieferten 0,4140 gr CO_2 und 0,1385 gr H_2O.

3) 0,4220 gr lieferten 48,5 ccm N bei 22,3° C. und 755,61 mm Barometerstand.

4) 0,3172 gr lieferten 37,5 ccm N bei 21,2° C. und 750,97 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{10}H_{16}.N_2O_3$	1.	2.	3.	4.
C 56,57	56,32	56,57	—	—
H 7,56	7,79	7,73	—	—
N 13,24	—	—	12,93	13,24

Beim Einleiten von Salpetrigsäure-Anhydrid in Terpinen wurden dieselben Erscheinungen beobachtet wie beim Cardamomenöl. Versuche mit Stickoxyd (bei Abschluss von Luft) und Stickstoffdioxyd führten zu keinem krystallinischen Produkt.

Nachdem die vorliegende Arbeit schon soweit fertiggestellt war, veröffentlichte L. Pesci[1]) eine Abhandlung über das Phellandren, ein im Wasserfenchelöl enthaltenes, bei 174—177° siedendes Terpen. Er erhielt aus demselben durch Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine Verbindung, welcher er die Formel $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ giebt, und deren Schmelzpunkt bei 94° lag. Dieser Körper würde also

1) Vgl. Gazett. chim. 16. (1886) 225.

mit dem Terpinennitrit isomer sein. Da es mir interessant war, die beiden Körper zum Vergleich nebeneinander zu haben, stellte ich die Verbindung nach den Angaben von Pesci dar und kann die Bildung nach dieser Vorschrift bestätigen. Das Oel soll zuerst mit Petroläther verdünnt werden, sodann giebt man die verdünnte Schwefelsäure zu und allmählich die Kaliumnitritlösung. Der Körper bildet sich sofort, und es entsteht trotz der Verdünnung mit Petroläther ein Krystallmagma. Zur Darstellung einer etwas grösseren Menge habe ich es vorgezogen, Natriumnitrit (gleiche Gewichtsmenge mit dem Oel) und Essigsäure anzuwenden und als Verdünnungsmittel des Oels Aether. Die Mischung vollführe ich im Scheidetrichter. Sobald man sieht, dass sich Krystalle bilden, lässt man die wässerige Schicht ab, giesst die ätherische Lösung in eine Krystallisirschale und lässt den Aether verdunsten. Man erhält auf diese Weise von vornherein ein viel reineres Produkt.

Ich habe mich überzeugt, dass von einer Identität der Verbindung mit dem Terpinennitrit durchaus keine Rede sein kann. Man erhält das Phellandrennitrit als ein filziges Gewebe von sehr feinen, weichen, seidenglänzenden Nadeln. Alle Versuche, dasselbe als einigermaassen grössere Krystalle zu erhalten, scheiterten. Den Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung finde ich bei 94,5°. Das Phellandrennitrit ist zum Unterschied vom Terpinnitrit leicht zersetzlich, schon bei längerem Erhitzen mit absolutem Alkohol zerfällt es unter Abscheidung eines Oels, ebenso beim Erwärmen mit Kalilauge. Die betreffende Fraktion des Phellanderöls, von 174—177° siedend, lieferte kein festes Bromid. Das Phellandren scheint ein neues, bis jetzt noch nicht bekanntes Terpen zu sein.

Leider ist es mir bis heute noch nicht gelungen, das sogenannte Bitterfenchelöl, welches Cahours und Bunge bearbeitet haben, zu erhalten.

2) Terpinenchlorid.

In mehrfacher Beziehung bot das Terpinen, welches nunmehr mit Sicherheit als ein wohlcharakterisirtes Terpen betrachtet werden muss, ein besonderes Interesse. Wallach[1]) erhielt bei seinen Versuchen aus demselben kein festes Chlorid, nachdem er es in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt hatte, resp. die geringe Menge, welche er erhalten hatte, führt er auf eine Verunreinigung mit Dipenten zurück. Der Schmelzpunkt dieses Chlorids lag aber auffallender Weise etwas höher wie gewöhnlich, nämlich bei 50—51°. Da es immerhin denkbar war, dass das Terpinen den hohen Schmelzpunkt des aus dem Cardamomenöl erhaltenen Chlorids hätte verursachen können, so stellte ich diesbezügliche Versuche an.

Das Terpinen wurde zu dem Zwecke nach der Vorschrift von Wallach durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure zu 7 Th. Wasser) dargestellt. Das so erhaltene Produkt wurde so oft fractionirt, bis ein constanter Siedepunkt der Fraktionen erreicht war. Die Hauptmenge siedete zwischen 178 und 182°. Beim Bromiren dieser Fraktion entstand kein festes Produkt, dieselbe konnte also jedenfalls nur mit einer geringen Menge Dipenten oder Terpinolen verunreinigt sein. Aus dieser Fraktion wurde ein Theil herausdestillirt, welcher bei 179—180° siedete. Dieses Oel wurde mit 2 Vol. Aether verdünnt und unter starker Abkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach einigen Tagen konnte das Gemisch nach Verdunsten des Aethers mit Hülfe von fester Kohlensäure und Aether zum Erstarren gebracht werden, und es gelang auch Krystalle auf einer stark gekühlten Thonplatte abzusaugen. Die Krystalle wurden in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt derselben wurde ebenfalls bei 51° gefunden. Ich setzte das

1) Vgl. Annal. d. Chem. **230**. 261.

Chlorid durch Kochen mit Anilin um, was sich sehr leicht bewerkstelligen liess, säuerte das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an und destillirte das Oel mit Wasserdampf ab. Das übergegangene Oel gab nun mit Natriumnitrit und Essigsäure kein festes Nitrit mehr, war also kein Terpinen, sondern höchst wahrscheinlich Dipenten. — Ein anderer Theil des mit Chlorwasserstoff gesättigten Oels wurde direkt mit Anilin umgesetzt. Das schliesslich erhaltene Oel gab reichlich ein Nitrit, aber auch ein Bromid, wenn auch nur in äusserst geringer Menge.

Da das Reaktionsprodukt von Terpinen mit Chlorwasserstoff bei der sehr starken Abkühlung steinhart geworden war, so scheint es, dass das Terpinen allerdings ein Chlorid liefert, welches aber nur bei sehr niederer Temperatur fest ist. Dasselbe kann deshalb auch keinesfalls die Erhöhung des Schmelzpunkts bei dem Cardamomen-Chlorid verursacht haben, von dem oben die Rede war. Dass bei der Bereitung des Terpinens durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure zugleich auch eine geringe Menge Dipenten gebildet wird, wurde ebenfalls von Wallach schon constatirt.

3) Oxydation des Terpinens.

Wenn es auch ziemlich aussichtslos erscheinen musste, dass man aus den Oxydationsprodukten des Terpinens Schlüsse über die Constitution desselben würde ziehen können, so war es doch jedenfalls interessant, diese Produkte kennen zu lernen. Hempel[1]) erhielt durch Oxydation von Terpin mit Chromsäuremischung neben Essigsäure die Terpenylsäure. Dieselbe Säure wurde von R. Fittig und O. Krafft[2]) auch aus Terpentinöl gewonnen. Man sollte nun annehmen, dass das Terpinen ebenfalls bei der Oxydation unter gleichen Be-

1) Vgl. Annal. d. Chem. 180. 71.
2) Vgl. Ibidem 208. 71.

dingungen Terpenylsäure liefern würde. Es wurde deshalb nach der Vorschrift von Fittig und Krafft 1 Thl. möglichst reines Terpinen mit 8 Thl. Kaliumbichromat und 12 Thl. conc. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt worden war, in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler so lange gekocht, bis die Mischung eine reine grüne Farbe angenommen hatte. Vermittelst eines Dampfstromes wurden die flüchtigen Säuren aus dem Reaktionsprodukt abdestillirt. Es fanden sich als solche in dem Destillat Ameisensäure und Essigsäure, und zwar in solchen Mengen, dass diese Säuren von vornherein als die Hauptprodukte der Oxydation angesehen werden konnten. Der Destillationsrückstand wurde filtrirt. Hierbei blieb auf dem Filter eine geringe Menge einer Säure, welche in Kalilauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Dieselbe schmolz noch nicht bei 300 °, war also als Terephtalsäure anzusehen. In dem Filtrat, welches das Chromsalz enthielt, konnte keine organische Säure mehr aufgefunden werden. Terpenylsäure war folglich nicht gebildet worden, wenigstens nicht in fassbarer Menge.

4) Verhalten des Terpinens gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die Bildung von Terpinen durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Terpentinöl haben, wie es scheint, Armstrong und Tilden[1]) auch schon beobachtet; sie sahen den Kohlenwasserstoff für denselben an, welcher durch Erhitzen des Terpendichlorhydrats für sich entsteht. Sie erhielten zugleich mit dem Terpinen unter andern Produkten noch als Hauptbestandtheil des vermeintlichen „Terebens von Riban“ inaktives Camphen, und zwar entstand dies vornehmlich

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12. 1752 u. f.

mit concentrirter Säure und bei höherer Temperatur. Es wäre nun unter diesen Verhältnissen wohl denkbar, dass das Pinen zuerst in Terpinen übergeht, und dieses bei Erhöhung der Temperatur in Camphen. Um dies zu entscheiden, mischte ich reines Terpinen mit conc. Schwefelsäure in dem Verhältniss wie Armstrong und Tilden es angeben, nämlich auf 100 gr Oel 5 ccm Säure, erwärmte das Gemisch mehrmals bis auf 130° und liess es, da durch den Geruch noch immer kein Camphen wahrzunehmen war, mehrere Tage auf dem Wasserbad stehen. Nachdem dann die Säure durch Natronlauge neutralisirt worden war, destillirte ich das Oel mit Wasserdampf ab. Das Terpinen hatte sich durch die Behandlung, abgesehen davon, dass ein Theil verharzt und mit Wasserdampf nicht mehr flüchtig war, nicht verändert, der Siedepunkt war genau der des Ausgangsmaterials, und es wurde mit Leichtigkeit das Nitrit aus dem Oel erhalten.

Der Uebergang Pinen-Terpinen-Camphen scheint also nicht stattzufinden.

Ich wende mich nun zu einer Reihe von Versuchen, welche mit dem zuletzt mitgetheilten im Zusammenhang stehen.

III. Theil.

Ueber die Wirkung alkoholischer Schwefelsäure auf verschiedene Terpene.

Das Terpentinöl beziehungsweise das Pinen lässt sich durch verschiedene Operationen direkt oder indirekt in andere mit ihm isomere Kohlenwasserstoffe umwandeln. Von solchen sind bis jetzt erhalten worden und mit Sicherheit identificirt: Camphen, Dipenten, Terpinen und Terpinolen. Das Dipenten entsteht aber auch aus Limonen in derselben Weise wie aus Pinen, und zwar durch Salzsäureentziehung

aus dem bei 50° schmelzenden Dichlorhydrat, welches sowohl aus dem Pinen als auch aus dem Limonen erhalten wird. Wallach folgert hieraus, dass Pinen sowohl als Limonen durch die Behandlung mit Chlorwasserstoff zu Dipenten invertirt wird, in welches beide auch durch Erhitzen für sich auf 250—270° übergehen. Es ist leicht erklärlich, dass beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe weit über ihren Siedepunkt hinaus Atomumlagerungen eintreten können, nicht minder verständlich ist es aber, dass dasselbe bei Einwirkung von Säuren stattfinden kann, wenn man sich daran erinnert, dass die Terpene ungesättigte Verbindungen sind und als solche die Säuren, Bestandtheile derselben oder auch Wasser addiren und in anderer Weise wieder abspalten können. Dass dieser Vorgang sich bei derselben Operation mehrmals wiederholen kann, liegt auf der Hand. Es kommt aber einstweilen weniger darauf an, den Mechanismus dieser Reaktionen kennen zu lernen, als die Umwandlungen selbst zu constatiren. Denn das kann man nach den bisherigen Erfahrungen wohl voraussetzen, dass nicht Pinen und Limonen allein derartige Inversionen zu erleiden im Stande sind. Die Schwierigkeiten, welche die Terpene der chemischen Forschung bieten, liegen nicht zum kleinsten Theil in der leichten Umwandlungsfähigkeit derselben in isomere Körper, die oft sehr schwer zu unterscheiden sind und noch öfters sich nicht von einander trennen lassen. Es schien mir daher nicht ohne Werth zu sein, wenn ich Versuche anstellte, um über diese Umwandlungen wenigstens etwas grössere Klarheit zu erhalten. Wie schon in der Einleitung zu meiner Arbeit erwähnt wurde, sollten diese Versuche zugleich Aufschluss darüber geben, in welcher Weise die Bildung von Dipenten, Terpinen und Terpinolen beim Kochen von Terpinhydrat mit verdünnten Säuren zu erklären ist.

Von den Säuren, welche man zur Inversion benutzen kann, schien die Schwefelsäure die meisten Vortheile zu bieten, da dieselbe am wenigsten Nebenprodukte liefert. Die

Versuche wurden im Allgemeinen nach dem Verfahren von Flawitzky[1]) in der Weise angestellt, dass ich 100 gr Oel mit 25 gr Schwefelsäure von 1,64 spec. Gewicht und 25 gr Alkohol am aufsteigenden Kühler 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzte. Das Produkt wurde dann mit Natronlauge neutralisirt und das Oel mit Wasserdampf überdestillirt. Dieses wurde mit Aetzkali getrocknet und rectificirt. Zum Versuch gelangte zuerst:

Pinen. Als Material diente rectificirtes amerikanisches Terpentinöl. Wallach[2]) hat dasselbe ebenfalls schon in gleicher Weise behandelt, da aber damals die beiden Kohlenwasserstoffe Terpinen und Terpinolen noch nicht genau bekannt waren, so sah ich mich veranlasst den Versuch zu wiederholen.

Das nach der Inversion mit Wasserdampf überdestillirte und dann getrocknete Oel wurde so lange fraktionirt, bis die einzelnen Fraktionen einen constanten Siedepunkt zeigten, wozu eine zwölfmalige Destillation erforderlich war. Ein Theil des Oels war unverändert geblieben, zeigte wenigstens den Siedepunkt des Ausgangsmaterials, grössere Mengen aber siedeten bei 174—177°, 179—182° und 185—190°.

Die Fraktion vom Siedepunkt 174—177° hatte einen Geruch, der dem des Orangenschalenöls täuschend ähnlich war. Trotzdem der Siedepunkt mit dem des Limonens übereinstimmte, enthielt die Fraktion doch kein Limonen. Beim Bromiren des Oels in alkoholisch-ätherischer Lösung wurde ein festes Bromid erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren bei 125° schmolz und auch schon an seiner Krystallform als Dipententetrabromid erkannt wurde.

Eben dasselbe Bromid lieferte auch die Fraktion vom Siedepunkt 179—182°. Der Schmelpunkt wurde bei 124° gefunden. Diese Fraktion gab aber zugleich beim Behandeln

---

1) Vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **12**. 1022.

2) Vgl. Annal. d. Chem. **227**. 283.

mit Natriumnitrit und Essigsäure das bei 155° schmelzende Terpinennitrit. In dieser Fraktion war daher Dipenten und Terpinen nachgewiesen.

Die Fraktion vom Siedepunkt 185—190° lieferte ebenfalls ein festes Bromid, welches aber nach dem Umkrystallisiren an den harten, glasglänzenden Tafeln als Terpinolentetrabromid erkannt wurde. Der Schmelzpunkt einiger sehr gut ausgebildeten und absolut durchsichtigen Krystalle wurde bei 116° gefunden. Dieselbe Fraktion gab auch eine ganz geringe Spur von Terpinennitrit; dass sie ebenfalls etwas Dipenten enthielt, lässt sich voraussetzen.

Das Terpentinöl ist also durch Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure umgewandelt worden in: Dipenten, Terpinen und Terpinolen. Eine geringe Menge war unverändert geblieben, ein grösserer Theil verharzt. Das Hauptinteresse aber bietet die sich hieraus ergebende Schlussfolgerung, dass das Pinen beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure in dieselben Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird wie das Terpinhydrat beim Kochen mit verdünnten Säuren.

2) **Limonen.** Als Material diente Orangenschalenöl. Da dasselbe erfahrungsmässig leicht verharzt, viel leichter als Terpentinöl, so wurde das Gemisch ausnahmsweise nicht 12, sondern nur 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Trotzdem war das Oel zur grösseren Hälfte verharzt und blieb bei der Destillation mit Wasserdampf im Kolben zurück. Das Destillat siedete zwischen 175 und 200°, und zwar ging zuerst die Hauptmenge von 178—181° über, die höheren Fraktionen nahmen aber bei jeder Destillation immer mehr ab, und schliesslich siedete der weitaus grösste Theil des Oels wie das Ausgangsmaterial bei 175—177°. Immerhin siedete aber auch ein Theil bei 178—181°. Der Siedepunkt konnte auch nach zwölfmaligem Fraktioniren nur annähernd constant erreicht werden.

Die Fraktion, welche bei 179—181° siedete, gab beim

Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure keinen festen Körper, enthielt folglich kein Terpinen in nachweisbarer Menge. Ein bei 180—181° siedender Theil des Oels lieferte beim Bromiren in Alkohol-Aether-Lösung ein festes Bromid, welches wegen der grossen Menge anhaftender zäher, öliger Produkte schwer rein zu erhalten war. Nach mehrmaliger Reinigung schmolz dasselbe bei 125°, war also Dipententetrabromid. Wahrscheinlich enthielt das zuerst gewonnene unreine Produkt eine geringe Menge von Limonentetrabromid beigemengt.

Die sehr geringe Menge, welche bei 185—190° siedete, wurde ebenfalls bromirt und lieferte hierbei ein festes Produkt, welches nach dem Umkrystallisiren auffallenderweise bei 100° schmolz. Es muss dahingestellt bleiben, ob dieses vielleicht noch unreines Limonentetrabromid war, da die erhaltene Menge nur eben zur Bestimmung des Schmelzpunktes ausreichte, keineswegs aber war es Terpinolentetrabromid.

Das Limonen ist also durch die Einwirkung der Säure zum grössten Theil verharzt, zum andern Theil unverändert geblieben, und nur ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil ist in Dipenten umgewandelt worden.

Bei einem Versuch, das Limonen durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure in Terpinen umzuwandeln in derselben Weise wie das Terpentinöl, war fast die ganze Menge des Oels verharzt, und der geringe mit Wasserdampf überdestillirte Theil derselben war dem Siedepunkt nach anscheinend unverändertes Limonen, enthielt keinesfalls in irgend erheblicher Menge Terpinen, da das Nitrit aus dem Destillat nicht erhalten werden konnte.

3) **Terpinen**. Zu diesem Versuch wurde dasselbe Produkt genommen, welches zu den anderweitigen, schon beschriebenen Versuchen benutzt und durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnten Säuren erhalten worden war. Dieses bei 179—182° siedende Oel gab beim Bromiren kein festes Bromid.

Nach der Behandlung mit Säure zeigte es sich, dass

das Oel unverändert war ausser einem Theil, der mit Wasserdampf nicht mehr flüchtig war. Es wurde zwar eine kleine Menge höher siedenden Materials gewonnen, indessen schien der höhere Siedepunkt auf einer Beimischung von verharztem Oel zu beruhen, denn bei jeder Destillation wurden diese Fraktionen noch kleiner und unbedeutender als sie von vornherein schon waren. Ein festes Bromid wurde aus keiner derselben erhalten. Die Hauptmenge siedete wieder bei 179—182°, gab nach wie vor das Terpinennitrit, aber kein festes Bromid.

Das Terpinen erleidet demnach durch Einwirkung von Säuren keine Inversion; dasselbe zeichnet sich durch eine relativ grosse Beständigkeit aus.

4) **Camphen**. Das zu diesem Versuch dienende Material war nach Wallach[1]) durch Umsetzen von Bornylchlorid mit Anilin dargestellt worden. Es siedete von 157—163° und schmolz bei 48°. Nach zwölfstündigem Erhitzen mit dem Säuregemisch schien das Camphen noch wenig verändert zu sein, das Erhitzen wurde deshalb noch 4 weitere Stunden fortgesetzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf erstarrte das zuerst übergehende Oel schon im Kühlrohr, das weiterhin übergehende blieb flüssig. Das gemischte Destillat erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Destilliren zeigte die Hauptmenge desselben den Siedepunkt des Ausgangsmaterials, nämlich 157—163°, und diese Partie wurde auch sehr bald fest. Von höher siedenden Antheilen wurde sehr wenig erhalten. Das Camphen war daher wider Erwarten durch die Behandlung fast gar nicht verändert worden. Es wurde deshalb dasselbe Material mit Ausschluss des höher siedenden Theils noch eine Stunde lang mit dem gleichen Vol. einer Säure gekocht, welche zu gleichen Gewichtstheilen aus conc. Schwefelsäure und Wasser gemischt war[2]). Da das

1) Vgl. Annal. d. Chem. **230**. 233.

2) Obwohl im Allgemeinen Alkohol als Verdünnungsmittel

Camphen hiernach immer noch zur Hauptmenge von 157—163° siedete, so wurde dieselbe Operation nochmals wiederholt bei etwas stärkerem Erhitzen. Nunmehr blieb bei der Destillation mit Wasserdampf ein ziemlich bedeutender, verharzter Rückstand, ein Zeichen, dass die Säure wenigstens eingewirkt hatte. Trotzdem zeigte sich das destillirte Oel beim Fraktioniren nicht sehr verändert, es wurde aber etwas mehr höher siedendes erhalten als zuerst. Aus keiner Fraktion entstand ein Nitrit. Die Fraktion, welche von 180—190° siedete, gab jedoch in Alkohol-Aether-Lösung bromirt nach längerem Stehen ein festes Produkt, welches in ziemlich grossen Krystallen herauskam. Dasselbe wurde aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen farblosen und vollkommen durchsichtigen Krystalle fingen bei 80° an zu erweichen und waren erst bei 85° vollkommen geschmolzen. Es ist bisher noch kein analoges Bromid von diesem Schmelzpunkt erhalten worden, und es scheint dieses auch in Alkohol löslicher zu sein als die andern. Vorausgesetzt, dass die erhaltene Verbindung überhaupt ein Tetrabromid ist, was wegen der sehr geringen Menge nicht möglich war zu konstatiren, dürfte hier ein neuer derartiger Körper und demgemäss auch wohl ein neues Terpen vorliegen. Es bedarf dies jedoch noch der näheren Untersuchung. Da ein solches Terpen unter den angegebenen Bedingungen jedenfalls nur in ganz geringfügiger Menge entsteht, so schien dies für die hier vorliegenden Fragen nicht von Belang zu sein, und ich stand deshalb von einer weiteren Untersuchung der an und für sich wohl interessanten Erscheinung einstweilen ab, zumal es mir vollständig an Material gebrach.

Nach diesen Resultaten zeigt also das Camphen gegen

---

vorzuziehen ist, so wurde diesmal doch Wasser genommen, weil das Camphen mit den Alkohol-Dämpfen zu leicht in das Kühlrohr destillirt, dort fest wird, und so der Einwirkung der Säure entzogen bleibt.

verdünnte Säuren eine bemerkenswerthe Beständigkeit und geht keinesfalls in dieselben Produkte über wie das Pinen bei gleicher Behandlung.

5) **Sylvestren.** Dieser Kohlenwasserstoff war durch Umsetzung von ganz reinem Sylvestrenchlorid mit Anilin erhalten worden. Er siedete um 180°. Durch die Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure wurde ein ziemlich bedeutender Theil verharzt. Beim Fraktioniren des mit Wasserdampf übergegangenen Destillats wurde ein kleiner Theil erhalten, welcher noch über 190° siedete. Der Hauptantheil siedete von 180—190° und war unverändertes Sylvestren. Aus keiner Fraktion wurde ein Nitrit erhalten, ebensowenig ein festes Bromid.

Das Sylvestren wird folglich durch alkoholische Schwefelsäure, abgesehen davon, dass ein Theil verharzt, nicht verändert.

6) **Dipenten.** Um reines Dipenten zu erhalten, wurde das Dichlorhydrat, welches aus Orangenschalenöl gewonnen worden war, sorgfältig gereinigt und mit Anilin umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann mit Salzsäure angesäuert und mit soviel Wasser versetzt, dass das Oel leicht von der Lösung des salzsauren Anilins getrennt werden konnte. Nachdem das Oel zuerst mehrmals mit Wasser gewaschen worden war, setzte ich, um alle etwa noch vorhandene Salzsäure unschädlich zu machen, etwas Natronlauge zu und destillirte das Oel mit Wasserdampf ab. Es siedete fast vollständig zwischen 180 und 184°. Diese Fraktion gab mit Leichtigkeit und in sehr reichlicher Menge das bei 125° schmelzende Dipententetrabromid, aber kein Terpinennitrit. Diesem Verhalten und der ganzen Darstellungsweise nach musste das Oel als reines Dipenten angesehen werden. Es wurde nun auf die gewöhnliche Weise mit alkoholischer Schwefelsäure erhitzt. Hierbei war ein ziemlich bedeutender Theil verharzt, das mit Wasserdampf flüchtige Oel wurde bis zum konstanten Siedepunkt fraktionirt. Die Hauptmenge ging von 178—183°

über, ein kleiner Theil von 183—185°, noch viel weniger von 185—190°. Keine Fraktion gab ein festes Bromid, Fraktion 178—183° aber lieferte in sehr reichlicher Menge und direkt in verhältnissmässig sehr reiner Qualität ein bei 155° schmelzendes Nitrit mit allen dem Terpinennitrit zukommenden Eigenschaften.

Das Dipenten ist also nichts weniger als beständig, sondern wird durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt. Diese Inversion scheint ziemlich glatt zu verlaufen, und es lässt sich hierauf vermuthlich eine Methode zur Darstellung von reinem Terpinen begründen.

Wie leicht diese Umwandlung vor sich geht, kann man daraus ersehen, dass, als zu der Darstellung von Dipenten ein Chlorid des Orangenschalenöls genommen wurde, welches nicht weiter gereinigt, sondern nur mit Alkohol gewaschen und dann auf einem Thonteller getrocknet worden war, dem daher noch immer etwas ölige Materie anhing, nach dem Umsetzen ein Oel erhalten wurde, welches durchaus kein reines Dipenten war, sondern schon in beträchtlicher Menge Terpinen enthielt, wohingegen dem aus reinem Chlorid dargestellten Oel kein Terpinen beigemischt war.

Dass die Salzsäure hierbei auf das vorher gebildete Dipenten wahrscheinlich weiter invertirend gewirkt hatte, geht aus folgendem Versuch hervor: Reines Dipentenchlorid wurde mit der vierfachen Menge Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbad 3 Stunden lang erhitzt. Die Lösung reagirte nunmehr stark sauer. Nachdem die Säure mit Natronlauge abgestumpft worden war, erhielt ich vermittelst Durchleitens eines Dampfstroms ein Oel, welches sich bei der Destillation noch als salzsäurehaltig erwies. Die zuerst übergehenden Antheile desselben lieferten in reichlicher Menge Terpinennitrit.

Dass das Dipentenchlorid sich bei längerem Erhitzen mit Alkohol zersetzt, ist schon länger bekannt, die Zersetzung

selbst erscheint jetzt aber in viel hellerem Licht. Ueberhaupt werden manche Erscheinungen, welche früher mehr oder weniger räthselhaft blieben, in der leichten Umwandlungsfähigkeit des Dipentens ihre Erklärung finden. Wie schon erwähnt, hielten Armstrong und Tilden den bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Terpentinöl entstehenden Kohlenwasserstoff, welcher jedenfalls Terpinen war, mit dem für identisch, welchen Tilden[1]) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpin und auch durch einfaches Erhitzen des Terpendichlorhydrats erhalten hatte. Wallach[2]) macht nun darauf aufmerksam, dass hier eine Verwechselung des Terpinens mit dem bei ungefähr gleicher Temperatur siedenden Dipenten vorliegen müsse, da er durch Erhitzen des Dichlorhydrats (bei 50° schmelzend) einen Kohlenwasserstoff erhalten habe, welcher unzweifelhaft Dipenten war, da derselbe das bei 125° schmelzende Tetrabromid gab. Tilden giebt an, dass der betreffende Kohlenwasserstoff mit Chlorwasserstoff sich nicht wieder zu dem Dichlorid hätte vereinigen lassen. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich leicht, wenn man den Uebergang von Dipenten in Terpinen in Betracht zieht. Abgesehen davon, dass Tilden ein aus Orangenschalenöl gewonnenes Dichlorhydrat zersetzte, welches seiner Angabe nach bei 48° schmolz, also wahrscheinlich nicht rein war und gerade wie bei meinem oben beschriebenen Versuche ein Terpen liefern konnte, welches von vornherein Terpinen enthielt, darf man auch wohl annehmen, dass bei längerem Erhitzen des Chlorids die freiwerdende Salzsäure wieder auf das entstandene Dipenten einwirkt und dasselbe zum Theil in Terpinen invertirt, dessen Menge von der Zeitdauer der Erhitzung und von der Temperatur abhängen dürfte. Es genügt aber schon eine verhältnissmässig geringe Beimischung von Terpinen zum Dipenten, um das Dipenten-

1) Vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12. 1131.
2) Vgl. Annal. d. Chem. 230. 260.

chlorid in Lösung zu halten und das Auskrystallisiren desselben sehr zu erschweren oder bei gewöhnlicher Temperatur gar unmöglich zu machen.

Es ist ferner schon lange bekannt, dass man bei der Darstellung des Dipentenchlorids zugleich mit dem festen Produkt immer eine flüssige Verbindung erhält, die sich auch durch erneuertes Einwirken von Salzsäure nicht in das feste Produkt verwandeln lässt. Die Menge des entstehenden flüssigen Produkts scheint um so grösser zu werden, als die Temperatur beim Einleiten des Chlorwasserstoffs höher gestiegen ist. Nach dem oben Mitgetheilten lässt sich auch diese Erscheinung leicht erklären.

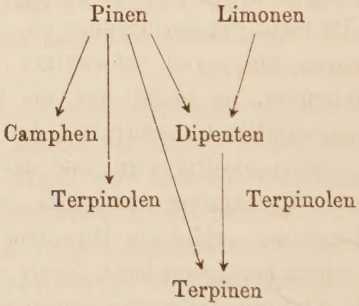
Auffallend bleibt aber ein Punkt, welcher noch zu erwähnen übrig bleibt, dass nämlich bei der Behandlung des Limonens mit alkoholischer Schwefelsäure kein Terpinen gebildet wurde. Da nicht gut anzunehmen ist, dass die Schwefelsäure das Limonen um soviel schwieriger in Dipenten umwandelt als Salzsäure, so bleibt nur die Erklärung übrig, dass bei der angewandten Concentration der Säure der grösste Theil des Oels sofort oxydirt wird, und dass bei der so eingetretenen starken Verharzung das intakt gebliebene Oel und die geringe Menge des gebildeten Dipentens der Einwirkung der nunmehr schwächer gewordenen Säure entzogen wird.

Es wurde Abstand davon genommen das Terpinolen auch noch mit alkoholischer Schwefelsäure zu behandeln, da dieser Kohlenwasserstoff noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden kann und ganz sicher nur ein Zwischenprodukt ist. Es lässt sich dies aus seiner geringen Beständigkeit schliessen, und da aus Terpinen kein Terpinolen entstanden war, so ist es wohl wahrscheinlich, dass Terpinolen in dem Uebergang zwischen Dipenten und Terpinen entsteht.

Die zuerst etwas auffallende Thatsache, dass beim Kochen von Terpinhydrat oder auch von Terpineol mit verdünnten Säuren zugleich Dipenten, Terpinolen und Terpinen entsteht, findet in dem Uebergang von

Dipenten in Terpinen ihre leichte und vollständige Erklärung. Bei genügend langer Dauer der Erhitzung darf man erwarten, dass lediglich Terpinen gebildet wird. Es stimmt dieses Resultat auch vollständig damit überein, dass Wallach[1]) beim Erhitzen von Terpinhydrat mit Kaliumdisulfat auf 190—200° nur Dipenten erhielt; da keine freie Säure vorhanden war, konnte das durch Wasserentziehung aus dem Terpineol entstandene Dipenten nicht in Terpinen übergehen.

Die bis jetzt constatirten Umwandlungen, welche die in dem System von Wallach einstweilen aufgeführten einfachen Terpene erleiden, kann man sich in folgendem Schema veranschaulichen, in welchem die Rolle, welche das Terpinolen spielt, noch als zweifelhaft ausgedrückt ist:



Zusammenfassung der Resultate vorstehender Arbeit.

Die Resultate, welche die Untersuchung des Rosmarinöls und des Cardamomenöls ergeben hat, sind schon jedesmal bei den betreffenden Oelen zum Schluss kurz zusammengefasst

1) Vgl. Annal. d. Chem. 230. 258.

worden. Ich will dieselben deshalb hier nur noch soweit berühren, als sie ein allgemeines Interesse bieten.

Im Rosmarinöl wurde Cineol aufgefunden. Das gleichzeitige Vorkommen der drei sich chemisch so nahe stehenden Körper: Cineol, Borneol und gewöhnlicher Campher in demselben Naturprodukt (Rosmarinöl) ist sehr bemerkenswerth, und man ist versucht an einen genetischen Zusammenhang derselben zu glauben.

Im Cardamomenöl wurde Terpinen mit Sicherheit constatirt, dasselbe enthält aber auch eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{18}O$, welche wahrscheinlich Terpineol ist; die volle Identität mit demselben konnte jedoch nicht bewiesen werden. Das Vorkommen von Terpinen in der Natur ist ebenfalls bemerkenswerth, da dasselbe zuerst und bis jetzt nur allein durch künstliche Umwandlung aus andern Terpenen erhalten worden ist.

Das Terpinen ist sicher ein wohlcharakterisirtes Terpen und kann genau identificirt werden, es muss daher in die Classification der Terpene von Wallach definitiv eingereiht werden. Das Terpinen liefert kein Dichlorhydrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur noch fest ist, ebensowenig ein festes Tetrabromid, es verbindet sich jedoch mit Salpetrigsäure-Anhydrid zu einer charakteristischen, schön krystallisirenden, bei 155° schmelzenden, sehr beständigen Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welche als Terpinennitrit bezeichnet werden soll.

Als weiteres Terpen ist wahrscheinlich das von Pesci aufgefundene Phellandren aufzuführen, welches ebenfalls mit N_2O_3 eine krystallinische Verbindung giebt, welche aber leicht zersetzlich ist und bei 94—94,5° schmilzt. Das Phellandren liefert kein festes Dichlorhydrat und auch kein festes Tetrabromid.

Die Umwandlungen der Terpene in isomere Kohlen-

wasserstoffe werden, soweit sie bis jetzt realisirt sind, durch oben angegebenes Schema deutlich gemacht. Phellandren und eventuell auch Terpinolen sind in der Hinsicht noch zu untersuchen. Zu bemerken ist namentlich der bisher noch nicht bekannte Uebergang des Dipentens in Terpinen. Da Pinen und Limonen beim Erhitzen auf 250—270° in Dipenten übergehen, so ist noch zu untersuchen, ob das Dipenten nicht auch bei länger andauerndem Erhitzen oder bei noch höherer Temperatur in Terpinen übergeht.

Aus dem Camphen scheint ebenfalls durch Erhitzen mit Säuren eine andere Modifikation zu entstehen, jedoch keine der bis jetzt bekannten. Die Bedingungen zum günstigen Gelingen des Versuchs sind noch aufzusuchen, der bisher eingehaltenen Methode zur Inversion gegenüber zeigt das Camphen eine bemerkenswerthe Beständigkeit.

Da das Terpinen und nicht das Dipenten, wie man bisher gemeint hat, die stabile Modifikation der am meisten vorkommenden Terpene ist, so sind Versuche, welche direkt auf die Aufdeckung des Terpenkerns hinzielen, wohl am besten mit dem Terpinen anzustellen, und es dürfte sich dazu vielleicht das Terpinennitrit eignen.

Die vorstehende Arbeit wurde im Sommersemester 1886 und Wintersemester 1886/87 im chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Otto Wallach, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, sage ich für die gütige Unterstützung meiner Studien aufrichtigen Dank.